

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 7 (96) ✧ 2008

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 Российский индекс научного цитирования

Главный редактор
Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора
Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В.
Асеев А. Л.
Гапонов С. В.
Каляев И. А.
Квардаков В. В.
Климов Д. М.
Ковальчук М. В.
Мокеров В. Г.
Нарайкин О. С.
Никитов С. А.
Сауров А. Н.
Сигов А. С.
Чаплыгин Ю. А.
Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И.
Андреевский Р. А.
Антонов Б. И.
Арсентьева И. С.
Астахов М. В.
Быков В. А.
Волчихин В. И.
Горнев Е. С.
Градецкий В. Г.
Гурович Б. А.
Журавлев П. В.
Захаревич В. Г.
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.
Серебряников С. В.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.
Тимошенко С. П.
Тодуа П. А.

Отв. секретарь
Лысенко А. В.

Редакция:

Безменова М. Ю.
Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:
Издательство
"Новые технологии"

Издается с 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Потапов А. А. Концептуальные основы проектирования наносистем 2
Глухова О. Е. Тонкие углеродные тубулярные нанокластеры в однородном
электростатическом поле 8

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Дорошевич В. К. Методы статистического контроля технологического процесса
изготовления микросхем и порядок их применения 13
Потягалова А. С. Общие свойства и модификации алгоритмов редукции 15

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Спирин В. Г. Сопротивление электродов тонкопленочного резистора 19
Невешкин А. А., Русанова Т. Ю., Горин Д. А., Штыков С. Н., Климов Б. Н.
Получение наноразмерных пленок каликс[4]резорцинаренов на основе сочета-
ния методов полиионной сборки и Ленгмюра—Блоджетт 24
Вошинский Е. А., Вошинский Ю. А., Горелик В. С., Злобина Л. И., Самойло-
вич М. И., Свербиль П. П. Спектры пропускания искусственных опалов, про-
питанных жидкостью 27
Теплова Т. Б. Физико-технологические принципы получения нанометрового
рельефа поверхности при обработке твердых хрупких материалов электронной
техники 33

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

- Присянюк В. В., Сигейкин Г. И., Суворов И. С., Колединский Г. М. Миниатюр-
ные резервные источники тока на основе энергонасыщенных конденсирован-
ных систем. 37

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е. Повышение термостойкости тонкопленоч-
ных емкостных МЭМС-структур 41
Матвеев В. В., Распопов В. Я. Выбор ориентации топологии микрогирскопа
на пластине монокристаллического кремния 44
Григорьев Ю. А., Шалаев П. Д., Бурцев А. А., Пименов В. Г., Рехен Г. А.
Исследование вакуумных автоэмиссионных микродиодов с изменяющимся
зазором 47

ИНФОРМАЦИЯ

- Раткин Л. С. Наноиндустрия — вакуумной технике 52
Contents 55

Аннотации статей журнала и требования к оформлению статей доступны на сайте журнала:
<http://www.microsystems.ru>, <http://eLIBRARY.ru>

ПОДПИСКА:

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

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

УДК 539.2 – 022.532

А. А. Потапов, д-р хим. наук, проф.,
Институт динамики систем и теории управления
СО РАН, г. Иркутск

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

Изложены концептуальные положения нанопроектирования как этапа, предшествующего наноконструированию. Рассмотрены наиболее перспективные направления исследований в области теоретического и методического обеспечения нанопроектирования.

Ключевые слова: концепция, нанопроектирование, наносистемы, механосинтез, атом.

Конечная цель нанотехнологии заключается в производстве атомно-молекулярных конструкций с заданными эксплуатационными свойствами и функциями. Авангардом нанотехнологии выступает механосинтез, представляющий собой технологию нанопроизводства, основанную на манипулировании отдельными атомами и молекулами. Очевидно, что успешное становление механосинтеза возможно, когда свойства исходных строительных элементов (атомов и молекул) известны и могут быть количественно заданы. В первую очередь, это прочностные и геометрические характеристики атомов и молекул, а также способность к их взаимному связыванию. Эти свойства всецело обусловлены электронным строением атомов и молекул. В этой связи вопрос электронного строения атомов (и соответственно молекул) является ключевым с точки зрения построения системы проектирования наноконструкций.

В свою очередь, принятая модель выступает в качестве ядра соответствующей теории, обеспечивающей количественное описание связи свойств атомов и молекул с их структурой. Создание такой теории является первым и неперенным условием успешного становления механосинтеза в целом. А пока приходится констатировать, что на данном этапе своего становления нанотехнология развивается стихийно, не имея четких концептуальных и методических ориентиров. Приходит осознание необходимости разработки основ теоретического обеспечения механосинтеза.

Речь идет о создании теории, вооружающей практику методами и средствами, которые позволили бы осуществлять инженерные расчеты отдельных элементов наноконструкций и вместе с тем стать основой теоретического обеспечения нанопроектирования. В пределе такая теория должна дать ответ на вопрос, какие исходные элементы (атомы и молекулы) надо выбрать для наносборки, каким образом и в какой последовательности их следует собирать для получе-

ния у создаваемого материала или изделия требуемых эксплуатационных свойств и функций. По сути, проблема целенаправленной наносборки — это проблема современного естествознания и в первую очередь проблема атомно-молекулярного строения вещества и межчастичных взаимодействий. Можно ожидать, что теория механосинтеза станет составной частью общей теории электронного строения вещества.

Конечный результат электронной теории — это уравнение связи между атомным и макроскопическим уровнями вещества. Но для построения такой теории необходимо иметь сведения об электронном строении атомов.

Традиционный подход к установлению структуры того или иного объекта связан с изучением его физико-химических свойств [1].

Описание свойств отдельного атома достигается с помощью так называемой обобщенной поляризуемости. Она равна $\alpha = \chi/N$, где N — атомная плотность вещества при относительно низком давлении (при котором удовлетворяется условие малости межатомных взаимодействий); χ — обобщенная восприимчивость, являющаяся результатом экспериментального определения и равная $\chi = x/X$, где x отклик исследуемой системы на внешнее воздействие X (представляющее одно из известных физических полей).

Из числа возможных поляризуемостей наиболее приемлемой для нашего рассмотрения является электрическая поляризуемость [2, 3]. Именно она выступает в качестве источника первичной информации о внутриатомном строении, т. е. она является функцией его "состава" и "структуры".

Под "структурой" надо понимать электронную конфигурацию, которая формируется в результате совместного действия сил кулоновского притяжения между ядром (остовом) и электронами и сил кулоновского отталкивания между собственно электронами.

Под "составом" атома надо понимать число электронов, соответствующее порядковому номеру элемента Z в таблице Менделеева. Обычно в эксперименте атом идентифицирован и потому "состав" атома можно считать заданным априори.

В результате поляризуемость оказывается однозначной функцией его "структуры" и тем самым она выполняет роль связующего звена между микро- и макроуровнями вещества. Это важный вывод, поскольку он подтверждает принципиальную возможность получения информации об электронном строении атома на основе данных эксперимента. К сожалению, на этом возможности эмпирического метода исследования внутриатомного строения исчерпываются; дело в том, что электронная оболочка атома подобна непроницаемому экрану для внешних анализирующих полей, и получить требуемую информацию без разрушения целостности атома не представляется возможным. Остается единственно

возможный путь познания, который заключается в моделировании электронного строения атомов и молекул и внутриатомных процессов.

Первый шаг в моделировании атома связан с установлением связи радиуса с поляризуемостью [2, 3]. У атомов с присущей им сферической симметрией в качестве структурного параметра выступает радиус a . В общем случае радиус атома складывается из радиуса его остова $a_{\text{ост}}$ и расстояния d_n между внешними электронами и остовом атома, так что $a_n = d_n + a_{\text{ост}}$; как правило, $a_{\text{ост}} \ll d_n$. В свою очередь, радиус остова атома складывается из внутренних межоболочечных расстояний. Эффективное расстояние d_n непосредственно связано с поляризуемостью атома: для водородоподобных систем эта связь имеет вид $\alpha = k a_n^3$, а для многоэлектронных атомов — $\alpha = k d_n^3$, где k — коэффициент, зависящий от принимаемой модели. Статус поляризуемости как атомной константы предопределяет соответствующий статус радиуса атома a и межоболочечных расстояний d . Введение в описание модели атома геометрического параметра (радиуса) позволяет перевести моделирование на количественную основу. С помощью приведенных выше соотношений рассчитаны радиусы большинства атомов таблицы Менделеева [3, 4].

Следующий шаг в моделировании внутриатомного строения связан с установлением связи размеров атома с параметрами, характеризующими его энергетическое состояние. В силу того, что электроны находятся в поле действия центральных сил, радиус атома однозначно задает его энергетическое состояние, которое определяется энергией связи ε валентных электронов с ядром (с остовом атома). Величины d_n и ε взаимосвязаны универсальным соотношением $\varepsilon = e^2/d_n$ [3, 4]. В свою очередь, энергия связи является результатом совокупного действия внутриатомных сил — сил кулоновского притяжения ε_{ne} электронов со стороны ядра (остова атома) и сил взаимного отталкивания ε_{ee} между электронами.

Анализ зависимости энергии связи (это следующий шаг моделирования) в логической последовательности от простого (атом водорода) к сложному (многоэлектронные атомы) в порядке возрастания номера элемента таблицы Менделеева позволяет разделить составляющие этих сил и установить закономерности формирования электронных оболочек (завершающий шаг моделирования). Примером тому может служить диполь-оболочечная модель атома [4, 5].

Таким образом, выстраивается цепь логически и причинно обусловленных звеньев: $\chi \rightarrow \alpha \rightarrow a, d \rightarrow \varepsilon \rightarrow \varepsilon_{ne}, \varepsilon_{ee} \rightarrow s$, которая иллюстрирует принципиальную возможность эмпирического постижения электронного строения атомов (обозначенного здесь символом s). Располагая знаниями о строении атомов, можно приступить к разработке стратегии проектирования наносистем. Нанопроектирование предшествует стадии наноконструирования и включает в себя такие этапы как обоснование принятой схемы устройства (химической формулы), описание конструкции и принципа ее работы, выбор структурных единиц (атомов и молекул) в качестве строительных элементов и т. д.

Начнем с **проблемы выбора атомов и молекул**.

В качестве строительных элементов наноустройств выступают (по определению) собственно атомы и/или молекулы. Природа предоставила широкий выбор исходных структурных элементов для конструирования: около 100 атомов и невообразимо большое число молекул (от простейших молекул с небольшим числом атомов до биомолекул). К настоящему времени накоплено огромное количество данных, характеризующих их структуру и электронные свойства. В принципиальном отношении они обеспечивают возможность построения любой мыслимой атомно-молекулярной конструкции. При этом возникает проблема оптимального выбора атомов и молекул, наиболее приемлемых для целей построения того или иного конкретного узла или устройства. Такой выбор может быть сделан на основе сравнения параметров, количественно характеризующих атомы и/или молекулы. По-видимому эти параметры должны иметь статус атомных констант. К их числу могут быть отнесены такие величины как потенциал ионизации, радиус, поляризуемость, энергия сродства к электрону (протону), а также структурные параметры атомов в исходном невозмущенном состоянии.

Энергия связи ε характеризует устойчивость и стабильность атомов и соответственно прочностные (механические) свойства атомов. Для количественной оценки энергии связи ε в настоящее время используется так называемый потенциал ионизации, представляющий собой энергию, необходимую для отрыва от атома валентного электрона [6]. Потенциалы ионизации в зависимости от порядкового номера элемента в таблице Менделеева выявляют их строгую периодичность, что послужило в свое время экспериментальным подтверждением периодического закона элементов. Надо обратить внимание на то, что между потенциалом ионизации I и энергией связи ε все же имеется существенное различие [3]. Энергия связи в процессе измерения остается неизменной и не зависит от начального уровня отсчета (т. е. измерительная процедура возмущает состояние атома незначительно). При измерении потенциала ионизации происходит значительная перестройка электронной оболочки в результате удаления электрона с данной оболочки. Разность $(\varepsilon - I)$ представляет собой систематическую погрешность определения энергии связи ε . Она может достигать единиц электрон-вольт, что может составлять относительную погрешность до 30–40 % [3].

Для описания энергетики молекул кроме энергии связи ε (или потенциала ионизации) применяется дополнительный параметр — энергия диссоциации D , которая характеризует энергию связи (сцепления) атомов друг с другом [6]. Устойчивость молекул и индивидуальные особенности молекулярных систем в первую очередь определяются именно энергией диссоциации D . Численные данные энергий D находятся в пределах 1...8 эВ. Значения D , получаемые методом разрыва химических связей, так же, как и потенциалы I , отягощены систематической погрешностью, обусловленной различием начального и конечного состояний атомов в составе молекулы.

Геометрические параметры атомов и молекул. В настоящее время для описания размеров атома используются около десятка различного рода атомных ра-

диусов, таких как ван-дер-ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. [3]. Ни один из известных радиусов по своему содержанию не является радиусом; каждый из них несет условный смысл, связанный с методом регистрации, выбором объекта исследования или выбором той или иной модели микросистемы. Различие численных значений между разными радиусами может достигать 100 % и более. Неопределенность размеров атомов закреплена сложившимися в атомной физике представлениями, суть которых сводится к тому, что "размеры атомов определяются его электронной оболочкой, не имеющей строго определенных границ, поэтому значение радиуса и объема зависят от их экспериментального определения" [7, с. 146]; а также: "Так как атомы не имеют четких границ, при введении понятия "атомный радиус" подразумевают, что 90—98 % электронной плотности атома заключено в сфере этого радиуса" [7, с. 156]. Такое понимание и принятое в настоящее время (приведенное выше) определение радиуса атома фактически исключает возможность его практического применения.

Наряду с экспериментально определяемыми "радиусами" широкое хождение имеет так называемый орбитальный радиус. Под орбитальным радиусом обычно понимают радиус главных максимумов радиальной плотности атомных орбиталей [8]. Это рассчитываемая величина, причем расчет включает в себя процедуру нормирования подгоночных параметров (константа экранирования и/или эффективное главное число) по экспериментальным данным потенциалов ионизации I атомов. В этой связи использование орбитальных радиусов для оценки размеров многоэлектронных атомов также требует определенной осторожности.

Таким образом, радиус атома как один из его основополагающих параметров, которым задается масштаб и пространственная протяженность окружающего нас мира, оказался не определенным по формальным признакам и не раскрытым по существу. Определенные перспективы в этом отношении наметились в связи с обоснованием так называемого поляризационного радиуса в качестве атомной константы [8]. Поляризационный радиус — это расстояние, соответствующее максимальному удалению внешних электронов от ядра [3]. Граница атома не размыта, как это следует из представлений о диффузной природе волновой функции электронов, но строго задана в соответствии с определением поляризационного радиуса. С его помощью становится возможным упорядочить всю систему "атомных радиусов" и установить количественные связи между атомами как исходными строительными единицами и атомными структурными образованиями — молекулами, кластерами, плотным веществом. Поляризационные радиусы в настоящее время проходят стадию апробации и уточнения расчетных соотношений.

Исторически сложившаяся неопределенность радиуса атомов автоматически переносится на неопределенность размеров молекул. К этому же добавляется неопределенность, обуславливаемая неконтролируемыми изменениями размеров атомов вследствие эффекта поляризации, проявляющегося при переходе атомов в состав молекулы [3].

Структурные параметры атомов и молекул. Наряду с параметрами, характеризующими собственно геометрические размеры микрочастиц, следует дополнительно выделить параметры микрочастиц, которые характеризуют электронное распределение зарядов. С этой целью широко применяется так называемое мультипольное представление электронной плотности заряда с помощью монопольного, дипольного, квадрупольного, октупольного и т. д. моментов [1]. Совокупность этих данных в принципиальном отношении позволяет дать исчерпывающее описание электронной конфигурации атомов и молекул: монополи характеризуют значение заряда ионов; дипольные моменты — линейное распределение зарядов в атомах и молекулах; квадрупольные моменты — поверхностное распределение, октупольные моменты — объемное. К сожалению, имеющиеся литературные данные по квадрупольным и октупольным моментам, которые несут ценнейшую информацию об электронном строении молекул, немногочисленны и имеют большой разброс [2].

Поляризуемость атомов и молекул проявляется в способности их электронных оболочек к упругой деформации в электрических полях. Поляризуемость выступает в качестве меры активности атомов. В настоящее время поляризуемости большинства атомов определены с достаточно высокой точностью. Они находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента в таблице Менделеева [3]. Поляризуемость в одинаковой мере присуща и молекулам. К сожалению, литературные данные по поляризуемости в большей своей части представляют средние величины, тогда как для проведения инженерных расчетов атомно-молекулярных систем необходимо иметь данные по тензорам поляризуемости.

Эффективный заряд атомов и молекул является следствием экранирования заряда ядра электронными оболочками. Его значение зависит от числа электронов на каждой из оболочек и числа самих оболочек. Наличие конечного заряда у атомов имеет экспериментальное подтверждение в виде энергии сродства к электрону. Теоретические исследования в этой области связаны с расчетом эффективных зарядов и констант экранирования атомов электронов на разных электронных оболочках; примером тому может служить квантово-механическая модель Слэтера [9]. В оболочечной модели атома эффективные заряды сохраняют свой физический смысл, но в своих расчетах опираются на всесторонне апробированную теорему Гаусса [4, 5]. Эффективные заряды также присущи и молекулам.

Магнитные моменты микрочастиц (электронов, ядер, атомов, молекул) предопределяют их магнитные свойства (диа-, пара- или ферромагнетизм) атомно-молекулярных агрегатов [9]. Магнитные свойства атомов и молекул по сравнению с электрическими свойствами проявляются слабо. Они становятся значительными при наличии сильного межатомного взаимодействия, что характерно для структурно упорядоченных систем.

"Конструкционные" свойства атомов и молекул. К их числу следует отнести способность атомов образовывать одновременно несколько связей (обеспечивающих тем самым возможность создания разветвленных и сшитых цепей); образовывать двойные

и тройные связи (с целью повышения прочности связи); образовывать длинные (полимерные) устойчивые цепи; образовывать правильные атомно-молекулярные конфигурации (типа кольцевых, пирамидальных, призматических, кубических и т. п.), которые могут выполнять роль тех или иных функциональных элементов (таких как шарниры, фиксаторы, рычаги, пружины, угловые повороты и т. п.) и т. д.

Очевидно, что свойства той или иной наноконструкции (механические, геометрические, электрические, магнитные, "химические") генетически обусловлены свойствами собственно атомов и молекул, используемых для ее построения. В этом отношении рассмотренные выше величины в принципиальном отношении могут выступать в качестве критерия выбора атомов и молекул как строительных элементов потенциально изготавливаемых наноконструкций. Вместе с тем, имеющиеся в нашем распоряжении данные ни в качественном, ни в количественном отношении не отвечают сегодняшним запросам нанопрактики. Для успешного становления нанопроектирования как неотъемлемой части всей системы нанопроизводства необходимо создать базу данных на принципиально новой основе, включающую в себя данные по энергиям связи атомов, тензорам поляризуемостей, эффективным зарядам, парным потенциалам на основе атомных констант, энергиям сцепления между атомами и молекулами, структурным параметрам. Эти данные должны быть систематизированы по признаку связи структуры атомов и молекул с их свойствами. Необходимо разработать методики и инструкции, позволяющие на практике применять справочные данные.

Следующий шаг в научном обосновании нанопроектирования связан с решением **проблемы построения парных потенциалов**. В первую очередь эта проблема атомно-молекулярной сборки, которая, так или иначе, сводится к описанию операции присоединения (отсоединения) и всецело определяется энергией взаимодействия между микрочастицами в области их контакта. Чтобы рассчитать энергию сцепления "из первых принципов" нужно располагать некоторыми изначально выделенными физическими константами, обеспечивающими связь их с реальным распределением электронной плотности. Очевидно, что носителями этих констант являются сами атомы — их структурные и энергетические характеристики. В свою очередь, описание взаимодействий между микрочастицами осуществляется с помощью так называемых потенциальных функций (потенциалов), представляющих собой зависимости энергии межатомного или межмолекулярного взаимодействия от расстояния между микрочастицами [10]. Характерной особенностью потенциальных функций является наличие у них выраженного минимума энергии, соответствующего равновесному (устойчивому) состоянию вещества. Известно огромное число потенциалов, различающихся способом представления притягивательной и отталкивательной ветвей потенциальной функции $u(R)$. Недостатком известных парных потенциалов является то, что все они строятся с обязательным привлечением подгоночных параметров. Фактически это означает, что механизм и природа межчастичных взаимодействий остаются до конца не выявленными. Но именно от того, насколько

ко правильно выбран парный потенциал, зависит действенность и уровень прогностической способности разрабатываемой теории [10, 11, 12].

Обоснование поляризационного радиуса и эффективного заряда атомов на уровне атомных констант позволяет принципиально по-новому подойти к построению парных потенциальных функций. В качестве примера потенциальной функции нового класса можно привести уравнение парного потенциала, предназначенного для описания взаимодействия атомов благородных газов (простейшего представителя ван-дер-ваальсовых систем):

$$u(R) = u_{\text{пр}}(R) + u_{\text{от}}(R) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 \varepsilon}{l^6} - \frac{2\alpha p^2}{l^6} - \frac{2q^2 \alpha}{2l^4} + \frac{q^2}{R - 2a_{\text{п}}} + \frac{2p^2}{l^3}, \quad (1)$$

где α — поляризуемость микрочастиц; ε — энергия связи электронов внешней оболочки атомов с их ядром, в качестве которой зачастую принимают потенциал ионизации; $a_{\text{п}}$ — поляризационный радиус; q — эффективный заряд атомов; l — эффективное расстояние между атомами. Как видно данная потенциальная функция $u(R)$ сохраняет свой стандартный вид, т. е. имеет притягивательную $u_{\text{пр}}(R)$ и отталкивательную $u_{\text{от}}(R)$ ветви. Притягивательная ветвь $u_{\text{пр}}(R)$ складывается из трех вкладов: 1) энергии дисперсионного взаимодействия; 2) энергии диполь-индуцированного взаимодействия, обязанного дипольным моменту p , возникающему у атомов в процессе их сближения (благодаря поляризационному эффекту); 3) энергии заряд-индуцированного взаимодействия [10]. Принципиально по-новому здесь представлена отталкивательная ветвь $u_{\text{от}}(R)$ потенциала. В основе ее построения лежат две идеи: точно заданные размеры атомов, определяемые радиусом $a_{\text{п}}$ [3], и конечные заряды q на поверхности атомов. Эффективный заряд q — это реальный заряд на поверхности атома, который проявляется в способности атомов и молекул притягивать к себе электроны (или протоны), количественной характеристикой которых является энергия сродства к электрону (или протону) [6]. Наличие этих двух параметров предопределяет характер и кулоновскую природу взаимного отталкивания атомов (четвертое слагаемое). Дополнительно к этому отталкивательная ветвь $u_{\text{от}}(R)$ потенциала (1) включает член (пятое слагаемое), которым учитывается взаимное отталкивание атомов, обусловленное возникновением дипольных моментов p за счет взаимной поляризации атомов в процессе их связывания. При этом по мере сближения атомов и уменьшения расстояния между поверхностями атомов энергия отталкивания быстро увеличивается, и при $(R - 2a_{\text{п}}) \rightarrow 0$, энергия $u_{\text{от}}(R) \rightarrow \infty$. Действие отталкивательных сил между атомами естественным образом объясняет факт взаимной непроницаемости атомов.

Равновесному состоянию данной системы из двух атомов соответствует равновесное расстояние $R = R_0$. Это условие позволяет путем стандартной процедуры поиска минимума потенциальной энергии исключить из уравнения (1) неизвестную величину q и найти потенциальную функцию, а затем и искомую величину — энергию связи $u(R_0)$ в равновесном состоянии. В целом функция (1) правильно передает поведение энергии взаимодействия между атомами. Вдали от равно-

весного состояния (при $R \geq R_0$) энергия взаимодействия между атомами определяется преимущественно дисперсионной энергией притяжения между атомами. Вблизи равновесия $R = R_0$ энергия $u(R_0)$ соответствует энергии связи между двумя атомами. При дальнейшем уменьшении расстояния между атомами, при $R < R_0$, слагаемые в уравнении (1) со знаком "+" становятся преобладающими, и при $R \rightarrow 2a_{\text{П}}$ начинают преобладать силы отталкивания между атомами и потенциал $u(R)$ резко возрастает.

Аналогичным образом может быть построена потенциальная функция и для молекул, относящихся к классу ван-дер-ваальсовых систем; дополняясь к (1) она должна учитывать анизотропию свойств молекул. Идея построения "бесподгоночных" потенциальных функций может быть принята и при рассмотрении более сложных систем, типа систем с ковалентно-ионными и металлическими связями, но для этого дополнительно необходимо располагать данными по геометрическим и энергетическим параметрам не только самих атомов, но и их остовов.

Существенным для нашего рассмотрения представляется то, что потенциалы типа (1) строятся на основе атомных констант и не требуют привлечения подгоночных параметров. Данное обстоятельство предполагает возможность последовательного совершенствования потенциалов по мере уточнения механизмов и природы межчастичных взаимодействий. В этом случае рассчитываемый потенциал принимается для сравнения с данными эксперимента, а различие между расчетом и экспериментом выступает в роли сигнала обратной связи, который и служит основанием для дальнейшего усовершенствования потенциала.

Следующий шаг в становлении нанопроектирования связан с **проблемой определения энергии сцепления** между отдельными структурными элементами. Проблема заключается в том, что в формировании надежного контакта обычно участвуют несколько атомов, и результирующая энергия сцепления определяется совокупностью парных потенциалов этих атомов. Принципиальные трудности расчета энергии сцепления связаны с неаддитивным характером сложения парных потенциалов [10].

Можно предложить следующее решение данной задачи. Основой для расчета энергии межатомного и/или межмолекулярного взаимодействия в области контакта можно принять потенциал типа (1). Искомой величиной является энергия присоединения (отсоединения) атома (молекулы) в процессе последовательного увеличения числа атомов в кластере. Эта величина принимается в качестве некоторой универсальной модели при построении наносистем. Следуя методике последовательного присоединения, многочастичную задачу можно свести к двухчастичной (кластер как целое плюс присоединяемый атом). Чрезвычайно важным здесь представляется то обстоятельство, что благодаря присущей атомам сферической симметрии, они образуют кластеры с правильной геометрической конфигурацией, типа равностороннего треугольника, тетраэдра, треугольной бипирамиды и т. п. В простейшем случае кластера, состоящего из двух атомов, энергия по (1) соответствует энергии парного взаимодействия. В силу малости возмущения исходного состояния атомов эта энергия

для всех выделенных пар атомов в составе кластера в первом приближении остается неизменной. Данное обстоятельство позволяет использовать эту энергию в качестве размерной единицы $u = u_{11}$ и выразить с ее помощью энергию связи атомов в составе кластера.

Рассмотрим простейший случай присоединения атома к связанной паре атомов (биатому). На относительно больших расстояниях они взаимодействуют (взаимно притягиваются) как квазиточечные. По мере их сближения начинают проявляться размерные факторы. На расстоянии, соответствующем равновесному состоянию системы, кластер принимает конфигурацию равностороннего треугольника. Эта единственно возможная конфигурация, которой соответствует минимум потенциальной энергии системы. В этой системе все три атома равноправны, а энергия связи каждого из них определяется одновременным действием сил притяжения со стороны двух других атомов. Исходя из геометрических построений, можно самым непосредственным образом определить энергию связи атомов $u_{21} = \sqrt{3} u_{11}$, т. е. для отрыва одного из атомов от биатома необходимо затратить энергию, большую в $\sqrt{3}$ раз по сравнению с энергией парного взаимодействия. Здесь эффект неаддитивности сложения потенциалов проявляется в наибольшей степени.

Кластер из четырех атомов имеет конфигурацию правильной трехугольной пирамиды, в которой все атомы равноправны, а энергия связи каждого из них определяется одновременным действием со стороны

остальных трех атомов. Она равна $u_{31} \approx \frac{3\sqrt{3}}{2} u_{11}$. По-

скольку все грани пирамиды равноправны, то следующий пятый атом может быть присоединен к любой из этих граней (частично погружаясь в углубление, образуемое тремя атомами этой грани), образуя конфигурацию треугольной бипирамиды. В равновесном состоянии пятый атом занимает такое же положение, как и четвертый атом, но с противоположной от него стороны. Поэтому его энергия сцепления u_{41} приблизительно равна энергии u_{31} кластера из четырех атомов. У треугольной бипирамиды все грани также равноправны, и энергия сцепления последующего шестого атома определяется действием сил притяжения со стороны трех атомов одной из граней пятиатомного кластера и потому она равна $u_{51} \approx u_{41} \approx u_{31}$. Надо полагать, что при последующем увеличении числа атомов в кластере (вплоть до гипотетической плоской поверхности) значение энергии сцепления присоединяемого атома будет изменяться незначительно.

Аналогичным образом может быть рассчитана энергия присоединения молекул в процессе образования кластеров. Переход от атомных систем к атомно-молекулярным или молекулярно-молекулярным системам в принципиальном отношении сохраняет потенциальные возможности предложенного подхода, поскольку конфигурации в области контакта не отличаются от атомных конфигураций, рассмотренных выше. Фактически это означает, что рассмотренный подход к расчету энергии сцепления "межблочных" соединений применим ко всему классу ван-дер-ваальсовых систем.

Расчет энергии сцепления кардинальным образом изменяется при переходе к атомно-молекулярным системам с химическими связями. Причина образова-

ния химической связи в целом понятна и объясняется тем, что у большинства атомов поляризуемость имеет достаточно большое значение, благодаря чему обуславливаемые ими энергии дисперсионного притяжения (первое слагаемое в уравнении (1)) увеличиваются до уровня, при котором удается преодолеть отталкивательный барьер внешней оболочки атома. В результате электронные оболочки атомов перекрываются и образуют ковалентно-ионную связь. Теперь энергия сцепления в значительной мере определяется электростатическим характером взаимодействия между остовом одного атома и электронами другого атома. Благоприятным можно считать то, что энергии химических связей большинства молекул и функциональных групп известны [6] и могут быть использованы в практике нанопроектирования.

Таким образом, в концептуальном отношении для постановки и осуществления механосинтеза в настоящее время имеется все необходимое. Имеется набор "стандартных" элементов (из числа атомов и молекул) с заданной конфигурацией и известными размерами и энергиями отдельных связей. Между собой эти элементы могут быть соединены с помощью ван-дер-ваальсовых или ковалентно-ионных связей, обеспечивая тем самым требуемые конструкционные и функциональные особенности проектируемых наносистем. Сформулирована и поставлена задача конструирования искусственных систем путем атомно-молекулярной сборки [13, 14]. При наличии наноманипулятора процедура наноконструирования предельно проста и сводится к последовательному присоединению отдельных атомов (или молекул) или использованию некоторой молекулы подходящей конфигурации как заготовки, которую доводят до желаемой формы механическим удалением лишних фрагментов и присоединением недостающих атомов и/или функциональных групп. Для практического осуществления этой грандиозной задачи в первую очередь необходимо разработать научные основы наноконструирования, которые включают в себя решение ряда задач в следующей логической последовательности: электронное строение атомов и молекул → парные потенциалы → энергия сцепления отдельных элементов конструкции → структура наноконструкции в целом → свойства и функции создаваемого изделия. Первая задача в этой цепи связана с созданием теории электронного строения атома как основы научно обоснованного выбора атомов и молекул в качестве строительных единиц создаваемых наноконструкций. Современное состояние исследований в этой области соответствует этапу поиска приемлемой модели электронного строения атомов. К сожалению, возможности квантово-механического подхода [15] к решению данной проблемы весьма ограничены в силу того, что заложенное в его основании вероятностное описание распределения электронной плотности приводит к неопределенности внутриатомного строения и в этой связи исключает саму постановку вопроса об электронной структуре атома. Одним из перспективных направлений исследований в этом отношении является исследование внутриатомного строения на основе оболочечной модели атома [4, 5]. Решение второй задачи всецело зависит от достигнутого уровня теории

межатомных и межмолекулярных взаимодействий, основой которых является эффективный парный потенциал. Наиболее перспективным в этой области является направление исследований, связанное с созданием "бесподгоночных" потенциалов типа (1). Решение третьей задачи (также как и второй задачи) зависит от готовности прогностической теории межчастичных взаимодействий. Один из вариантов решения этой задачи предложен в настоящей работе (см. выше). На этом этап проектирования наносистем завершается. Затем следует этап изготовления наноконструкции, ее наладка и испытания. На основании проведенных испытаний осуществляется корректировка принятой схемы и расчетных соотношений. Итерационная процедура продолжается до момента согласования получаемых и ожидаемых свойств создаваемой конструкции.

Таким образом, предложена общая схема построения основ теоретического обеспечения нанотехнологии. Ее основой является общая теория электронного строения вещества. Она разветвляется на подтеории в соответствии со специфическими особенностями межатомных и межмолекулярных взаимодействий и в соответствии с принятым в настоящее время делением вещества на классы металлов, ковалентных, ионных, ван-дер-ваальсовых и протонных систем. В рамках этих теорий разрабатываются атомно-молекулярные модели атомов и молекул на уровне количественного описания их параметров, в том числе их геометрических размеров, энергии связи (как меры прочности структурных элементов) и энергии парного взаимодействия (как меры прочности межэлементных соединений). В свою очередь, эти параметры выступают в качестве исходных данных для выполнения инженерных расчетов наноузлов и отдельных элементов наноизделий, а также в качестве основы для становления нанопроектирования в целом.

Список литературы

1. **Потапов А. А.** Диэлектрический метод исследования вещества. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 256 с.
2. **Потапов А. А.** Молекулярная диэлькометрия. Новосибирск: Наука, 1994. 285 с.
3. **Потапов А. А.** Деформационная поляризация. Новосибирск: Наука, 2004. 511 с.
4. **Потапов А. А.** Диполь-оболочечная модель атома и периодическая система элементов // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 10. № 7. С. 1—23.
5. **Потапов А. А.** Оболочечная модель электронного строения атомов // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2006. № 3. С. 109—115.
6. **Бацанов С. С.** Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. 240 с.
7. **Физическая энциклопедия** // Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия. Т. 1. 1988. 704 с.
8. **Эткинс П.** Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1. 581 с.
9. **Флайгер У.** Строение и динамика молекул. М.: Мир, 1982. Т. 1. 408 с.
10. **Каплан Н. Г.** Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
11. **Буркерт У., Эллинджер Н.** Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
12. **Китайгородский А. И.** Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
13. **Нанотехнология** в ближайшем десятилетии // Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
14. **Потапов А. А.** Состояние и перспективы построения теоретических основ механосинтеза // Нанотехника. 2005. № 4. С. 32—46.
15. **Степанов Н. Ф.** Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.

О. Е. Глухова, канд. физ.-мат. наук,
Саратовский государственный университет имени
Н. Г. Чернышевского
glukhova@info.sgu.ru

ТОНКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ТУБУЛЯРНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Разработана математическая модель углеродного тубулярного нанокластера (УТН) во внешнем однородном электростатическом поле. Рассчитаны атомная и электронная структуры УТН (3,3), (4,4), (5,5) длиной 1...10 нм, работа выхода в поле с напряженностью 3...12 В/нм, поляризуемость, пондеромоторная сила поля, действующая на открытые концы кластера. Показано, что во внешнем однородном электростатическом поле работа выхода УТН уменьшается. Определены оптимальные напряженность поля и ориентация трубок, для которых снижение работы выхода будет максимальным.

Ключевые слова: углеродные тубулярные нанокластеры в электрическом поле, работа выхода, пондеромоторные силы, поляризуемость нанотрубок.

Введение

С экспериментальным открытием стабильных тончайших углеродных трубок диаметром ~0,4 нм интерес к подобным наноструктурам возрастает. Пленки с тонкими трубками наравне с другими тубулярными наноструктурами уже применяются в катодных узлах [1–6]. Высокой эмиссионной способностью отличаются так называемые кластерные пленки [3], основу которых составляют не длинные нанотрубки (100...1000 нм), а тубулярные нанокластеры — короткие трубочки длиной 1...100 нм.

Целью работы является исследование влияния однородного электростатического поля на атомное строение, электронную структуру, потенциал ионизации и работу выхода тонких углеродных тубулярных нанокластеров (УТН) (3,3), (4,4), (5,5) длиной 1...10 нм; расчет поляризуемости и пондеромоторной силы электрического поля, действующей на открытые концы кластеров.

Метод изучения углеродных нанокластеров в пространственно-однородном электростатическом поле

В качестве базовой модели взята модифицированная модель сильной связи [7], успешно применяющаяся для изучения многоатомных углеродных нанокластеров [1, 3, 4] и адаптированная автором для исследования углеродных нанокластеров в пространственно-однородном электростатическом поле.

Известно, что учесть электрическое поле можно добавлением к оператору импульса в гамильтониане члена $+eA/\tilde{c}$ (e — абсолютная величина заряда элек-

трона, $\tilde{c}$ — скорость света), где векторный потенциал A связан с напряженностью электростатического поля F соотношением:

$$F = i \frac{\omega}{c} A, \quad (1)$$

где i — мнимая единица; ω — циклическая частота.

Гамильтониан нанокластера, находящегося в электрическом поле (не зависящем от времени), нами модифицируется введением дополнительного слагаемого, учитывающего значение "диполя на связях" [8]:

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона, зависящая от координат; $\mathbf{r}$ — радиус-вектор электрона. Векторная величина (2) определяет положение центра тяжести плотности электронов, участвующих в связи, относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами. Изменение энергии электронов под действием поля F определяется выражением вида [8]

$$-(-e \langle F | \psi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi(\mathbf{r}) \rangle). \quad (3)$$

Поправка (3) добавляется к ожидаемому значению энергии электрона

$$E = \frac{\langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle}, \quad (4)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона.

В рамках применяемой модели сильной связи [7] волновая функция электрона углеродного нанокластера задается в виде линейной комбинации атомных орбиталей валентных электронов $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |s_i\rangle + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i |p_{xi}\rangle + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i |p_{yi}\rangle + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i |p_{zi}\rangle, \quad (5)$$

где n — число атомов; $c_1...c_{4n}$ — весовые коэффициенты. Среднее, или ожидаемое, значение энергии электрона (4) при этом принимает вид (звездочкой отмечены комплексно-сопряженные величины)

$$E_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^{4n} \sum_{j=1}^{4n} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle}{\sum_{i=1}^{4n} \sum_{j=1}^{4n} c_i^* c_j}. \quad (6)$$

Недиагональные матричные элементы гамильтониана, согласно [7] и с учетом поправки на поле (3), рассчитываются по формуле

$$V_{ij\alpha}(\mathbf{r}) = V_{ij\alpha}^0 \times \left(\frac{1,54}{d} \right)^{2,796} \exp \left\{ 2,796 \left[- \left(\frac{d}{2,32} \right)^{22} + \left(\frac{1,54}{2,32} \right)^{22} \right] \right\} + (-(-e) F \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle), \quad (7)$$

где d — расстояние между атомами; i, j — орбитальные моменты волновых функций; α — индекс, указывающий тип связи (σ или π). Значения равновес-

ных интегралов перекрытия $V_{sss}^0, V_{sps}^0, V_{pps}^0, V_{pp\pi}^0$, приведены в работе [7]; там же можно найти и s -, p -термы, задающие элементы главной диагонали гамильтониана.

Выражение — $e\langle\psi_i|\mathbf{r}|\psi_j\rangle$ в формуле (7) определяет вектор дипольного момента на связи, который рассчитывается посредством предварительного вычисления распределения заряда по атомным орбиталям каждого квантового состояния нанокластера.

Для данного состояния с энергией E_k и волновой функцией ψ_k заряд распределяется по n атомам углеродного нанокластера следующим образом:

$$Q_{\text{МО}}^k = e \left(\sum_{i=1}^n c_i^2(s_i) + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i^2(p_{xi}) + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i^2(p_{yi}) + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i^2(p_{zi}) \right) n_e, \quad (8)$$

n_e — число электронов на молекулярной орбитали (МО). По условиям нормировки сумма квадратов весовых коэффициентов всех атомных орбиталей, реализующих данное состояние, равна единице. Величина, подобная $ec_i^2(p_{xi})n_e$, в выражении (8) есть заряд, приходящийся на p_{xi} -атомную орбиталь, соответственно. Таким образом, для данного квантового состояния углеродного нанокластера диполь на связи, к примеру, $p_{xi} - p_{yj}$ (i, j — номера взаимодействующих атомов), вычисляется по формуле:

$$p_{ij} = e(c_i^2(p_{xi})\mathbf{r}_i + c_j^2(p_{yj})\mathbf{r}_j)n_e, \quad (9)$$

где $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ — радиус-векторы атомов с номерами i и j . Равновесное состояние диполя на связи при наличии электрического поля определяется в результате минимизации полной энергии нанокластера, которая складывается из энергии заполненных электронных уровней и феноменологической энергии, учитывающей межъядерное, межэлектронное и обменно-корреляционное взаимодействия [7]. Электронные уровни нанокластера рассчитываются как собственные значения гамильтониана с учетом поправки на поле (3). Варьируемыми параметрами минимизации энергии являются координаты атомов кластера.

По рассчитанному электронному спектру вычисляются энергетическая щель E_g и потенциал ионизации IP нанокластера, а по распределению зарядов на атомах — дипольный момент и поляризуемость нанокластера. В рамках применяемой модели сильной связи вычисляется вертикальный потенциал ионизации. Он рассчитывается, согласно теореме Купманса [9], как разность между энергией электрона в вакууме E_{Vacuum} (нулевым уровнем) и энергией высшего занятого электронного уровня (НОМО-уровня):

$$IP = E_{\text{Vacuum}} - E_{\text{НОМО}}. \quad (10)$$

Энергетическая щель E_g соответствует энергетическому интервалу НОМО-LUMO. Потенциал ионизации является важной характеристикой нанокластера, поскольку характеризует эмиссионную спо-

собность нанокластера и позволяет найти его работу выхода.

Информация о зарядах атомов кластера позволяет найти дипольный момент. Как и у других электронейтральных молекул, одна часть атомов кластера имеет локальный избыток электронного заряда, другая — недостаток. Если, абстрагируясь, рассматривать нанокластер как единое целое, то найденное распределение полной электронной плотности можно считать эквивалентным фиктивному распределению, согласно которому положительные заряды сосредоточены в одной точке (центре тяжести положительного заряда), а все отрицательные — в другой точке. Абсолютные значения этих зарядов — одинаковы для выполнения условия электронейтральности. Поскольку наша модель позволяет определять распределение электронного заряда дискретно (на атомах), то дипольный момент вычисляем в виде геометрической суммы [9]:

$$\boldsymbol{\mu} = e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I - e \sum_i \mathbf{r}_i, \quad (11)$$

где $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I$ — радиус-векторы электрона и ядра атома; Z_I — эффективный заряд ядра атома, соответствующий по абсолютной величине суммарному заряду валентных электронов. Во внешнем электрическом поле дипольный момент и напряженность связаны соотношением:

$$\boldsymbol{\mu} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{F}, \quad (12)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; α — тензор поляризуемости (для тубулярных нанокластеров).

В качестве тестовой задачи рассчитана поляризуемость фуллерена C_{60} с помощью представленной модели нанокластера в электростатическом поле. Известно, что у сфероподобных молекул, как фуллерен C_{60} , поляризуемость не зависит от направления и равна кубу радиуса ($0,045 \text{ нм}^3$) [10]. В случае продольного поля с $F_z = 3 \text{ В/нм}$ получены следующие результаты: $IP = 7,61 \text{ эВ}$, $E_g = 2,03 \text{ эВ}$, $\alpha = 0,047 \text{ нм}^3$. Это хорошо согласуется с аналитическим расчетом поляризуемости — $0,045 \text{ нм}^3$ [10] и экспериментальным значением — $0,08 \text{ нм}^3$ [10]. Значение поляризуемости $\alpha = 0,047 \text{ нм}^3$ остается постоянным независимо от направления силовых линий поля.

Эмиссионная способность тонких УТН

Углеродные нанокластеры являются уникальными объектами — кластерами особого типа, которые нельзя классифицировать ни как кристаллы, ни как молекулы. Поэтому привычные для макротел параметры, такие как работа выхода и диэлектрическая проницаемость, приобретают некоторый специфический смысл.

С расширением знаний о нанокластерах такие характеристики, как энергия Ферми и работа выхода, стали применяться и для фуллеренов [11], и для конечноразмерных нанотрубок [12–14]. Работу выхода нанокластера предлагается отсчитывать от середины энергетической щели НОМО-LUMO электронного спектра [12–14] или от НОМО-уровня [11], а также по предельному значению, к которому стремится значение IP кластера при увеличении его размеров [15].

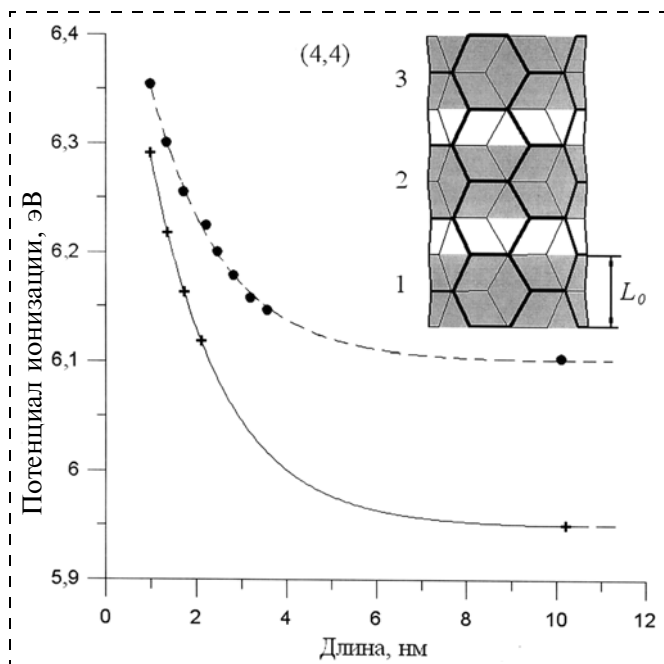


Рис. 1. Зависимости потенциала ионизации УТН (4,4) от длины каркаса, который наращивался присоединением к секции 1 целых фрагментов 2, 3 и т. д. (● — зависимость в отсутствие поля, + — в электростатическом поле 3 В/нм)

Заметим, что во всех перечисленных способах вычисления работы выхода важной характеристикой кластера является потенциал ионизации IP .

Исследование IP УТН нанокластеров разных типов и размеров изучались нами задолго до синтеза кластерных пленок. С помощью модели сильной связи было обнаружено, что с увеличением длины потенциал ионизации трубок кресельного и зигзагообразного типа уменьшается [16]. При этом у трубок кресельного типа уменьшение IP носит осциллирующий характер [16]. Позже аналогичные результаты были получены другими авторами [17] с помощью метода *ab initio*.

На рис. 1 изображены зависимости потенциала ионизации IP УТН (4,4) от длины каркаса, который наращивался присоединением к секции 1 целых фрагментов 2, 3 и т. д. Длина одной секции $L_0 = 0,232$ нм. Кружками отмечена зависимость IP УТН вне поля, крестиками — в электростатическом поле 3 В/нм. Согласно нашим расчетам [18] и другим данным [19] поле вблизи эмиттирующих УТН пленки из углеродных наноструктур характеризуется напряженностью 3–4 В/нм (в рабочем режиме).

Если каркас УТН наращивать послойно (под слоем будем понимать кольцо из атомов углерода), то потенциал ионизации осциллирует. Этот эффект наблюдается у нанокластеров как вне поля, так и в электрическом поле. На рис. 2 приведены зависимости потенциала ионизации IP УТН (4,4) от длины в случае наращивания каркаса послойно. По-прежнему, кружками отмечена зависимость IP УТН вне поля, крестиками — в электростатическом поле 3 В/нм. Минимумы IP отвечают кластерам, содержащим целое число секций, подобных 1, 2, 3 на рис. 1. Причины осцилляции потенциала ионизации дискутировались в работах [17, 20]. По ито-

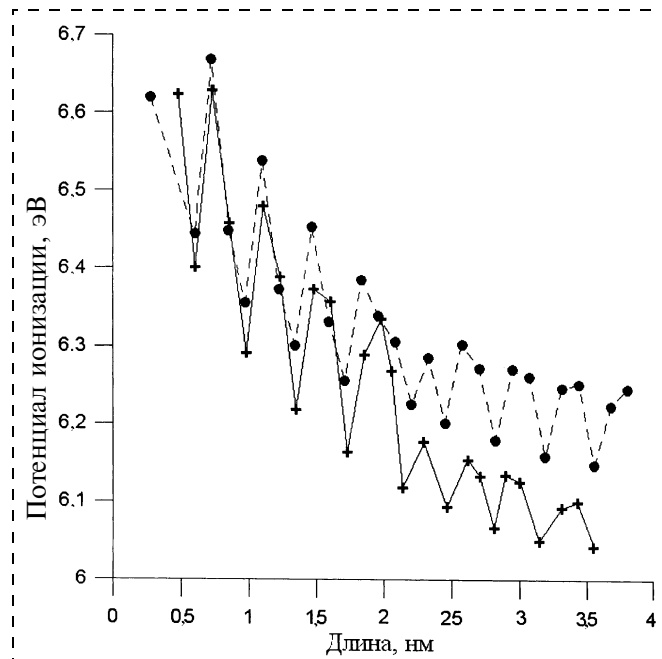


Рис. 2. Зависимости потенциала ионизации УТН (4,4) от длины каркаса в случае наращивания каркаса послойно (● — зависимость в отсутствие поля, + — в электростатическом поле 3 В/нм)

гам наших исследований, с учетом мнения авторов работ [17, 20] можно заключить, что эффект осцилляции IP УТН кресельного типа обусловлен неравномерным распределением заряда по атомам вдоль оси трубки: наибольший отрицательный заряд наблюдается на концах трубки и, к тому же, его максимум наблюдается на концах кластера, содержащего целое число секций, подобных 1, 2, 3 на рис. 1. Изучение электронной структуры УТН (3,3), (4,4) и (5,5) обнаружило, что распределение электронной плотности МО, соответствующей НОМО-уровню, отличается у всех кластеров с минимальным IP избытком заряда на краевых атомах (2... 3 % от общего заряда МО). У кластеров с максимальным значением IP избыток заряда приходится на атомы середины каркаса — 2...3,5 % от общего заряда МО. В итоге, можно предположить, что УТН, содержащие целое число секций (подобных 1, 2, 3 на рис. 1), будут более стабильными по сравнению с другими УТН.

Явление уменьшения потенциала ионизации кластера с увеличением его размера не является неожиданным — подобное поведение IP теоретически и экспериментально было доказано для металлических кластеров в работе [15]. Там же автор делает вывод, что IP кластера в пределе совпадает со значением работы выхода ϕ . По экспериментальным данным у однослойных нанотрубок $\phi = 4,8...5,05$ эВ, у графита $\phi = 4,6...4,8$ эВ, у фуллерена C_{60} $\phi = 7,61$ эВ [11]. В последнем случае работа выхода совпадает с IP фуллерена C_{60} . Теоретические расчеты методом функционала плотности показывают, что работа выхода однослойных нанотрубок сильно зависит от строения клетки. Для зигзагообразных и кресельных трубок диаметром 0,5...2 нм работа выхода лежит в диапазоне 4,6...5,5 эВ. Причем у кресельных трубок

Таблица 1

Работа выхода УТН вне и в пространственно-однородном электростатическом поле

Параметры	F	(5,5)	(4,4)	(3,3)
D , нм $\Delta\phi$, эВ ϕ , эВ	$F = 0$	0,685 -0,28 4,52	0,551 -0,3 4,5	0,418 -0,37 4,43
$\Delta D/D$ $\Delta\phi$, эВ ϕ , эВ	$F_z = 3$ В/нм	-0,2 % -0,39 4,41	-0,26 % -0,45 3,95	-0,3 % -0,52 3,88
$\Delta D/D$ $\Delta\phi$, эВ ϕ , эВ	$F_y = F_x = 3$ В/нм	0,2 % 0,1 4,7	0,21 % 0,02 4,68	0,14 % 0,01 4,69

работа выхода меньше, чем у графита, а у зигзагообразных выше [11].

В рамках нашей модели работа выхода УТН вычисляется как предельное значение, к которому стремится IP при увеличении длины каркаса. В табл. 1 приведены вычисленные нами работы выхода кластеров диаметром $D = 0,4...0,7$ нм. Указаны значения $\Delta\phi = \phi_{\text{graph}} - \phi_{\text{tube}}$ и $\Delta D/D$ — относительного изменения диаметра трубки в поле. Работа выхода графита ϕ_{graph} известна и лежит в диапазоне 4,6...4,9 эВ [11], поэтому для удобства и наглядности работу выхода трубки ϕ_{tube} будем отсчитывать от значения $\phi_{\text{graph}} = 4,8$ эВ. В табл. 1 приведены значения работы выхода УТН вне поля ($F = 0$) и в поле: продольном — силовые линии параллельны оси тубуса (F_z), и поперечном (F_x, F_y). Отметим, что направление F_x как и F_y оказывает одинаковое влияние на электронную структуру и атомное строение и, как следствие, на работу выхода. Кроме эмиссионной способности, как видно из данных таблицы, в электрическом поле претерпевает изменение и атомная структура: в продольном поле каркас удлиняется (тубус сужается, $\Delta D/D < 0$), в поперечном — утолщается ($\Delta D/D > 0$). Такие изменения — следствия действия на атомный каркас кластера пондеромоторной силы электрического поля. Результаты, представленные в табл. 1, приведены для УТН длиной $\sim 3...10$ нм. Значения работы выхода кластеров вне поля хорошо согласуются с альтернативными расчетами: для трубки (5,5) в работе [17] указывается значение 4 эВ, в работе [11] — 4,68 эВ, в работе [14] — 4,86 эВ, для трубки (4,4) — 4,63 эВ [11]. О работе выхода трубок в электрическом поле данных, насколько известно автору, нет. Однако из результатов работы [12] следует, что энергетическая щель спектра трубок (5,5) (закрытых с двух сторон фуллереновыми шапочками) в электрическом поле сужается, что косвенно подтверждает снижение работы выхода.

Исследования потенциала ионизации УТН в продольном поле с $F_z = 1...12$ В/нм показали, что для кластеров можно указать оптимальное значение напряженности, при котором понижение работы выхода будет максимальным. На рис. 3 приведены зависимости относительного значения работы выхода ϕ_F/ϕ_0 (ϕ_0 — работа выхода вне поля, ϕ_F — в поле с напряженностью F) от напряженности. Можно сделать вывод, что для тонких трубок оптимальным будет поле 6,5...10 В/нм, поскольку в этом диапазоне у

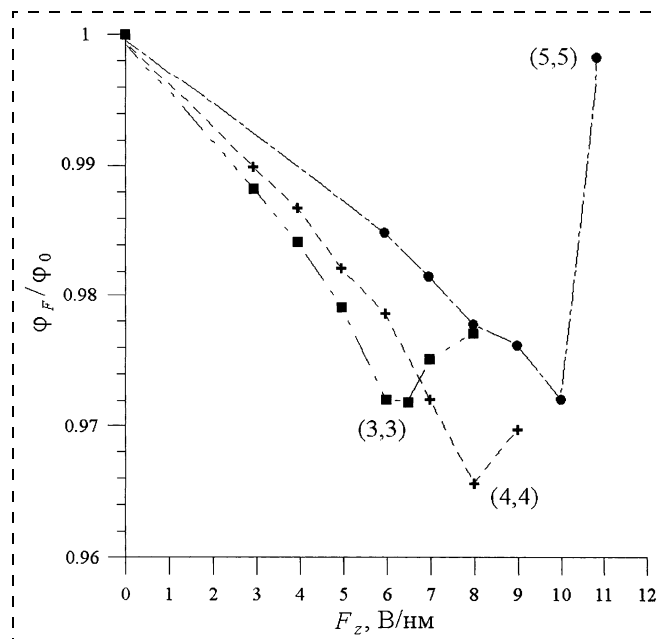


Рис. 3. Зависимости относительного значения работы выхода ϕ_F/ϕ_0 (ϕ_0 — работа выхода вне поля, ϕ_F — в поле с напряженностью F) УТН (3,3), (4,4), (5,5) от напряженности электростатического поля

всех трех типов УТН (3,3), (4,4), (5,5) наблюдается наибольшее снижение работы выхода до 4,27 эВ, 4,37 эВ и 4,39 эВ, соответственно.

Электростатические свойства тонких УТН

Для вычисления тензора поляризуемости УТН рассчитываем атомную и электронную структуры кластеров в продольном и поперечном поле отдельно при $F = 3$ В/нм. По формулам (11) и (12) вычисляем дипольный момент и поляризуемость. Отметим, что на поляризуемость решающее влияние оказывает направление силовых линий в сочетании со значением диаметра. Тончайшая трубка (3,3) наиболее заметно поляризуется в одном направлении — вдоль оси тубуса, независимо от ориентации в поле. Это объясняется тем, что дипольный момент μ трубки (3,3) почти строго совпадает с осью симметрии, в то время как у других трубочек вектор дипольного момента несколько отклонен от оси и, чем больше диаметр, тем заметнее расхождение. В табл. 2 представлены тензоры поляризуемости УТН (единицы измерения нм^2 соответствуют погонному значению поляризуемости).

Действие пондеромоторной силы на УТН практически не изучается на сегодняшний день, хотя эффект удлинения позволяет рассчитать силу, действующую со стороны электрического поля на атомы кластера. В работе [4] нами были представлены результаты расчета пондеромоторной силы P , действующей на углеродную нанотрубку, закрытую с одного конца фуллереновой шапочкой: $P = 0,054$ нН для трубки длиной 100 нм, $D > 25$ нм в поле $F_z = 4,6$ В/нм. В данной работе вычисляется пондеромоторная сила P_1 электростатического поля, действующая на единицу

Таблица 2
Геометрические и энергетические параметры УТН
($F_z = 3 \text{ В/нм}$)

Параметры	(5,5)	(4,4)	(3,3)
$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 136 & 18 & 9 \\ 18 & 136 & 9,4 \\ 423 & 423 & 103 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 25 & 2,6 & 4,2 \\ 2,6 & 25 & 1,7 \\ 65 & 65 & 54 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 13 & 3 & 0,5 \\ 3 & 13 & 1,5 \\ 24 & 24 & 130 \end{pmatrix}$
$\cdot 10^2 \text{ нм}^2$			
$\Delta L/L, \%$	1,22	1,43	1,55
$Y, \text{ ТПа [21]}$	0,74	0,72	0,68
$P, \text{ нН}$	6,6	6,0	0,68

площади открытого конца трубки с помощью известного значения модуля Юнга Y нанотрубки:

$$P_1 = Y \frac{\Delta L}{L}, \quad (13)$$

где $\Delta L/L$ — относительное удлинение тубуса УТН. Модули Юнга кресельных трубок были рассчитаны ранее с помощью модифицированной модели сильной связи [21]. Под площадью края трубки понимается кольцо толщиной 0,34 нм со средним диаметром D [21]. Удлинение, модуль Юнга и пондеромоторная сила P , действующая на открытый конец трубки, приведены в табл. 2. Альтернативные расчеты отдельных компонентов тензора поляризуемости [10] дают для трубки (4,4) $\alpha_{xx} = 0,26 \text{ нм}^2$, что хорошо согласуется с нашими результатами. Тенденция α_{xx} увеличиваться с ростом диаметра также соответствует результатам работы [10].

Заключение и выводы

Разработана и теоретически обоснована модель углеродного тубулярного нанокластера в пространственно-однородном электростатическом поле. По результатам тестирования на примере расчета поляризуемости фуллерена C_{60} и трубки (4,4) можно заключить, что модель адекватна результатам альтернативных теоретических расчетов и эксперимента.

Рассчитаны атомная и электронная структуры УТН (3,3), (4,4), (5,5) длиной 1...10 нм в электростатическом поле. Показано, что потенциал ионизации УТН уменьшается, осциллируя, с увеличением длины кластера как вне поля, так и во внешнем электростатическом поле.

Рассчитана работа выхода УТН (3,3), (4,4), (5,5) в пространственно-однородном электростатическом поле с напряженностью 3...12 В/нм. Найдены оптимальные ориентация трубок в поле и значение напряженности, обеспечивающие максимальное снижение работы выхода УТН до 0,964...0,972 от первоначального значения: трубки должны быть ориентированы вдоль силовых линий поля, а напряженность поля вблизи поверхности тубуса — 6,5...10 В/нм. Это позволит разработчикам электронных устройств на углеродных нанотрубках получить большой эмиссионный ток с единицы поверхности пленки с УТН.

Исследованы электростатические свойства УТН. Показано, что тончайшая трубка (3,3) заметно поляризуется в одном направлении — вдоль оси тубуса, независимо от ориентации в поле. С увеличением диа-

метра тубуса кластера преобладающей становится поляризация в поперечном направлении.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН П-ОЗ "Квантовая макрофизика" (Подпрограмма № 2 "Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред") и при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-02-00852а).

Список литературы

1. Глухова О. Е., Синицын Н. И., Торгашов Г. В. и др. Углеродные нанотрубки с дефектами как элементы электронных устройств // Электромагнитные волны и электронные системы. 2007. Т. 12. № 10. С. 57—60.
2. Синицын Н. И., Гуляев Ю. В., Глухова О. Е. и др. Исследование возможностей построения новых вакуумных индикаторов и дисплеев на основе углеродных нанотрубных и нанокластерных автокатодов // Радиотехника. 2005. № 4. С. 35—40.
3. Синицын Н. И., Глухова О. Е., Торгашов Г. В. и др. Изучение влияния геометрических параметров на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью // Нанотехника. 2007. № 1 (9). С. 3—7.
4. Glukhova O. E., Zhbanov A. I., Torgashov G. V. et al. Ponderomotive forces effect on the field emission of carbon nanotube films // Applied Surface Science. 2003. V. 215. P. 149—159.
5. Синицын Н. И., Гуляев Ю. В., Торгашов Г. В. и др. Полевая эмиссия из углеродных нанотрубок // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2000. Т. 8. № 1. С. 52—61.
6. Sinitsyn N. I., Gulyaev Yu. V., Torgashov G. V. et al. Thin films consisting of carbon nanotubes as a new material for emission electronics // Applied Surface Science. 1997. V. 111. P. 145—150.
7. Глухова О. Е., Жбанов А. И. Равновесное состояние нанокластеров C_{60} , C_{70} , C_{72} и локальные дефекты молекулярного остова // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 180—186.
8. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М.: Мир. 1983. 381 с.
9. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979. 504 с.
10. Benedict L. X., Louie S. G., Cohen M. L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 11. P. 8541 (9).
11. Zhao J., Han J., Lu J. P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 19. P. 193401 (4).
12. Kim C., Kim B. Electronic structures of capped carbon nanotubes under electric fields // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 16. P. 165418 (6).
13. Zhou G., Kawazoe Y. Localized valence states characteristics and work function of single-walled carbon nanotubes: A first-principles study // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 15. P. 155422 (5).
14. Zhou G., Duan W., Gu B. Electronic Structure and Field-Emission Characteristics of Open-Ended Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 9. P. 095504 (4).
15. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука. 1986. 368 с.
16. Глухова О. Е., Жбанов А. И., Терентьев О. А. Исследование зависимости потенциала ионизации однослойных углеродных нанотрубок от их длины // Вопросы прикладной физики. 2003. Вып. 9. С. 77—78.
17. Buonocore F., Trani F., Ninno D. et al. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes // Nanotechnology. 2008. N 19. P. 025711 (6).
18. Глухова О. Е. Авто- и термоэлектронная эмиссия матричных катодов и нитей прямого накала. Кандидат. диссертация. Саратов, СГУ. 1997. 204 с.
19. Jo S. H., Tu Y., Huang Z. P. et al. Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties // Applied Physics Letters. 2003. V. 82. N 20. P. 3520 (3).
20. Lu P., Li Y., Rotkin S. V., Ravaioli U. et al. Finite-Size Effect and Wall Polarization in a Carbon Nanotube Channel // Nano Letters. 2004. V. 4. N 12. P. 2383—2387.
21. Глухова О. Е., Терентьев О. А. Теоретическое изучение зависимости модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. Вып. 7. С. 1329—1335.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 621.3

В. К. Дорошевич, канд. техн. наук
ФГУ "22 ЦНИИ Минобороны России"

МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОСХЕМ И ПОРЯДОК ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Приведены рекомендации по выбору методов статистического контроля технологического процесса изготовления микросхем и порядок их применения.

Ключевые слова: технологический процесс, статистический процесс, микросхема.

При выборе методов статистического контроля и регулирования технологического процесса (ТП) микросхем учитываются особенности как периода освоения производства данной разновидности микросхем, так и последующего периода, когда производство микросхем освоено, и технологический процесс достаточно стабилен. Отражаются положения по методам оценки показателей качества технологического процесса по количественным и качественным признакам и положения для осуществления контроля при двухстороннем и одностороннем ограничении контролируемых параметров, характеристик и другие особенности, связанные со статистическим контролем.

Для применения методов контроля ТП проводятся статистические исследования, основанные на обобщенных данных значительного числа выборок с числом партий более 20.

При контроле по количественному признаку для контролируемых параметров нужно знать математическое ожидание μ и среднее квадратическое отклонение δ . Для их оценки и дальнейших расчетов обычно определяются обобщенные среднее значение и среднее квадратическое отклонение.

При контроле по альтернативному признаку определяется число дефектов на единицу или группу единиц продукции (карты C или U).

Значения рассчитанных статистических характеристик нужны для расчетов показателей настроенности, точности, стабильности, коэффициентов, характеризующих потенциальную воспроизводимость (потенциальный запас точности) технологического процесса, запас по контролируемому параметру, определяющий вероятность появления брака в процессе проведения операции (C_p), и реальную воспроизводимость (реальный запас точности) процесса, который учитывает степень смещения среднего значения контролируемого

параметра от его номинального значения (C_{pk}), и для построения контрольных карт (КК).

В целях получения реальной оценки показателей и коэффициентов, характеризующих уровень качества ТП, и построения границ КК, позволяющих с достаточной эффективностью регулировать условия проведения технологических операций (ТО), из общего массива статистических данных исключаются результаты по выборкам от партий, изготовленных при нарушениях условий проведения ТО, разлаженности оборудования, использования материалов недостаточного качества и т. д.

При оценке распределений контролируемых параметров целесообразно также исключать из общей совокупности резко выделяющиеся наблюдения (выбросы), которые, как правило, обусловлены весьма редкими не контролируруемыми изменениями условий при выполнении ТО или случайными сбоями в метрологическом обеспечении. Исключение выбросов обусловит некоторое ужесточение границ КК, что позволит повысить эффективность регулирования ТП практически без увеличения экономических потерь. Резко выделяющиеся наблюдения рекомендуется исключить согласно положениям РД В 11 070.059—90.

Применяемые методы контроля ТП должны быть оптимальными для условий и конкретного момента состояния производства на предприятии.

В начальной стадии производства при его недостаточной ритмичности, ограниченности объема информации по контролируемым параметрам для оценки состояния ТП удобно использовать показатели настроенности, точности и стабильности согласно положений ГОСТ РВ 20 57.412—97 (Приложение Г). Показатели настроенности (коэффициент смещения K_c), точности (коэффициент точности K_t), стабильности (коэффициенты $K_{сн}$ и $K_{ср}$) могут применяться для параметрических случаев контроля (погрешность менее 10 %), при недостаточной точности измерений (погрешность более 10 %) и контроле по качественным признакам.

Коэффициенты C_p и C_{pk} (Приложение В ОСТ 11.14.1011—99) могут применяться при оценке воспроизводимости (запаса точности) ТП микросхем при параметрическом контроле.

Применение КК становится целесообразным, когда контролируемые показатели и коэффициенты удовлетворяют установленным границам, ТП достаточно стабильный, определены (известны) дисперсия и средние значения контролируемых параметров (характеристик), соответствующие генеральной совокупности изготавливаемых микросхем.

В процессе освоения производства микросхем, при наличии удовлетворительных данных по уровням показателей ТП (настроенности, точности и стабильности) и значениям коэффициентов C_p и C_{pk} в целях ускорения перехода к применению КК для управления

ТП целесообразно предварительно проводить статистический ускоренный, более частый контроль на основе карт при пробных границах с небольшими объемами выборок. На базе такого контроля для КК корректируются центральные значения и контрольные пределы статистических характеристик, что позволит методом приближения установить контрольные пределы, соответствующие реальным распределениям характеристик.

В этот период целесообразно также оценить эффективность выбранных методов обработки и накопления информации и средств измерений.

Для принятия достаточно обоснованного решения по установлению границ регулирования контрольных карт желательно иметь накопленные данные по результатам испытаний не менее 20 выборок от партий, для которых наблюдалась достаточная стабильность характеристик, выдержавших приемо-сдаточные и периодические испытания и поставленных заказчику. Применение контрольных карт обеспечивает наглядную картину состояния изменчивости исследуемых характеристик и возможность с достаточно высокой обоснованностью осуществлять при необходимости корректировку условий проведения операций.

При построении планов статистического контроля на основе карт устанавливается периодичность формирования и испытаний выборок и их объемы для каждого критичного параметра. Периодичность, с которой формируются выборки, должна быть достаточной для своевременного выявления неслучайных отклонений параметров и проведения корректировочных мероприятий.

При недостаточной налаженности ТП выборки целесообразно брать меньшего объема, а оценку параметров проводить чаще. Объемы выборок (число точек на пластине, умноженное на число контролируемых пластин в партиях) должны устанавливаться с учетом способа обработки пластин (групповая, поштучная), конструкций держателя пластин, диаметра пластины, стабильности выполнения технологических операций. При увеличении числа партий, находящихся в производстве, объемы выборок от каждой партии можно уменьшать.

Контроль вольт-амперных характеристик (ВАХ) целесообразно проводить на возможно большем числе пластин от партии. Контроль по качественным признакам, ввиду его меньшей информативности, также целесообразно проводить на увеличенных объемах выборок.

Объемы выборок и периодичность их контроля могут уточняться по результатам контроля и проводимого на его основе анализа. При формировании выборки значительных объемов для осуществления статистического контроля необходимо учитывать вероятность внесения загрязнений на пластины и принимать соответствующие меры.

В приложениях (В, Г, Д, Е, И) ОСТ 11 14.1011—99 приведены методы статистического контроля и регулирования технологических процессов производства микросхем. Методы различаются по своему назначению, применяемым характеристикам, построению границ регулирования.

Наименее трудоемкий метод, удобный для предварительной оценки состояния ТП по количествен-

ным признакам C_p и C_{pk} , может применяться на стадии формирования состава контролируемых технологических операций и параметров, а в дальнейшем, как дополняющий метод, при статистическом контроле технологического процесса в начальной стадии производства и при серийном производстве.

Методы оценки показателей настроенности, точности и стабильности по количественным и качественным признакам, приведенные в ГОСТ РВ 20.57.412—97 (Приложение Г), могут применяться в начальной стадии производства до применения карт, и, как дополняющие методы, для оценки показателей настроенности, точности и стабильности технологического процесса в период контроля серийного производства микросхем.

Метод на основе контрольных карт среднего арифметического значения и среднего квадратического отклонения X-карта и S-карта — карты Шухарта (Приложение Д ОСТ 11 14.1011—99) может использоваться при различных ограничениях контролируемых индивидуальных параметров, построении карт с предупреждающими границами и границами регулирования. Метод и карты на его основе удобны при необходимости расслоения информации, расслоении карт для облегчения выявления факторов, приводящих к разлаженности ТП, определяющих распределение значений контролируемых параметров в партии и группе партий.

Метод статистического контроля числа дефектов на пластине и среднего арифметического числа дефектов для нескольких пластин от партии (Приложение Е ОСТ 11 14.1011—99) позволяет осуществлять регулирование технологических операций, прежде всего, по результатам визуального контроля по качественному признаку (числу дефектов).

Система статистического регулирования (Приложение И ОСТ 11 14.1011—99) с учетом иерархической структуры технологических характеристик, определяемой групповым характером технологии производства микросхем дает критерии оценки статистических характеристик при контроле группы партий, отдельной партии, пластины, точек на пластине. Рассматриваемый метод является развитием метода, изложенного в Приложении Д ОСТ 11 14.1011—99 на случай, когда включается в рассмотрение не один, а сразу три отдельных источника вариабельности, описывающих соответственно разброс параметров от точки к точке на пластине, от пластины к пластине внутри партии и от партии к партии. Данный метод более полно и адекватно учитывает условия технологического процесса микросхем.

Список литературы

1. РД В 11.070.059—90. Руководящий документ "Изделия электронной техники. Методы установления норм на электрические параметры".
2. ГОСТ РВ 20.57.412—97. Государственный отраслевой стандарт отрасли "КССС. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические военного назначения. Требования к системе качества".
3. ОСТ 11 14.101—99. Стандарт отрасли "Микросхемы интегральные. Система и методы статистического контроля и регулирования технологического процесса".

А. С. Потягалова,
ООО "Кейденс дизайн системз",
alena@cadence.com

ОБЩИЕ СВОЙСТВА И МОДИФИКАЦИИ АЛГОРИТМОВ РЕДУКЦИИ

Дано сравнение и предложены модификации наиболее известных методов редукции паразитных элементов интегральных схем. Методы приобретают все более важное значение с уменьшением размеров схем и использованием более точных математических моделей. В статье описаны случаи, когда методы редукции TICER и PACT дают одинаковые или близкие результаты. Предложена модификация метода редукции TICER и обсуждены ее свойства. Приведены хорошо зарекомендовавшие себя модификации алгоритма PRIMA: понижение размерности подпространства Крылова (дефляция) и дополнительное конгруэнтное преобразование для уменьшения заполнения матриц. Эффективность применения модификаций в сравнении с оригинальным методом продемонстрирована на примере промышленной схемы.

Ключевые слова: редукция линейных пассивных схем, методы подпространств Крылова, дефляция, повышение разреженности матриц.

Введение

Методы редукции пассивных паразитных элементов позволяют разработчикам микросхем учитывать влияние межсоединений и при этом проводить анализ схем за приемлемое время. С уменьшением размеров микросхем возрастает важность учета как емкостных, так и индуктивных влияний фрагментов межсоединений друг на друга. Кроме моделирования межсоединений все более важное значение приобретает учет влияния подложки на срабатывание расположенной на ней микросхемы. Моделирование подложки сеткой из сопротивлений и емкостей для анализа шумов подложки также требует использования методов редукции пассивных паразитных элементов, так как число узлов в модели подложки (или, что то же самое, размерность матриц в матричной записи уравнений модифицированного узлового анализа) достигает десятков миллионов.

За последнее десятилетие накоплен значительный опыт в разработке и применении методов редукции паразитных цепей. Традиционно среди этих методов выделяют три основные группы: методы последовательного исключения узлов (самый известный метод TICER [1]), проекционные методы с использованием подпространств Крылова (в том числе алгоритмы PRIMA [2], PACT [3]) и методы сбалансированного усечения. Все рассмотренные в статье методы TICER, PACT и PRIMA сохраняют пассивность [4] цепи.

Целью нашей статьи является рассмотрение частных случаев, когда алгоритмы TICER и PACT соз-

дают в результате редукции одинаковые или близкие макромодели. Предложена сохраняющая пассивность модификация метода TICER и показано, что эта модификация более точная в смысле приближения передаточной функции (в отличие от исходного модифицированный метод сохраняет линейную часть передаточной функции). Также предложен способ понижения размерности подпространства Крылова (дефляция) при выполнении ортогонализации в цикле алгоритма PRIMA. Приведены результаты применения дефляции для фрагмента межсоединений промышленной схемы. Предложено дополнительное конгруэнтное преобразование в методе PRIMA для уменьшения заполнения матриц макромодели и, как следствие, для более эффективной редукции.

Описание методов редукции

Методы TICER и PACT выполняют редукцию RC цепей (резистивно-емкостных). Система уравнений, описывающая поведение цепи в частотной области, имеет вид:

$$(G + sC)x = J, \quad (1)$$

где $G, C \in R^{N \times N}$ — матрицы проводимости и реактивности; $x, J \in R^N$ — векторы. Число переменных в системе уравнений равно N , число портов (входов и выходов) равно P . Оба метода удаляют только внутренние узлы (переменные).

Напомним, как выполняется операция исключения "быстрого узла" в методе TICER [1]. Без потери общности можно считать, что исключается переменная N . В этом случае матрицы системы уравнений (1) могут быть разбиты на блоки следующим образом:

$$\begin{pmatrix} s\hat{C} + \hat{G} & -(sc_N + g_N) \\ -(sc_N + g_N)^T & sC_{NN} + G_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ x_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{J} \\ J_N \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $\hat{G}, \hat{C}$ — это матрицы проводимости и реактивности для цепи, за исключением узла N ; g_N, c_N — векторы длины $N - 1$. Эти векторы содержат значения проводимостей и емкостей между узлом N и всеми остальными узлами. Аналогично, вектор x состоит из первых $N - 1$ компонент вектора x , а x_N — последняя компонента вектора x . Так как узел N является внутренним, то $J_N = 0$. Последнее уравнение в системе (2) может быть разрешено относительно переменной x_N , затем выражение для x_N можно подставить в первые $N - 1$ уравнений. Преобразованные в результате исключения переменной x_N и отбрасывания некоторых малых членов разложения в ряд по s матрицы размера $N - 1$ имеют вид

$$G_{TICER} = \hat{G} - \frac{g_N g_N^T}{G_{NN}}; \quad (3)$$

$$C_{TICER} = \hat{C} - \frac{g_N c_N^T + c_N g_N^T}{G_{NN}}. \quad (4)$$

Рассмотрим метод PACT [3], выполняющий редукцию RC-цепи, модель которой представлена сис-

темой уравнений (1). В методе РАСТ используется уравнение (1), переписанное следующим образом:

$$\left[\begin{pmatrix} G_{PP} & G_{PI} \\ G_{PI}^T & G_{II} \end{pmatrix} + s \begin{pmatrix} C_{PP} & C_{PI} \\ C_{PI}^T & C_{II} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} x_P \\ x_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_P \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

в соответствии с разбиением узлов на P портов и $I = N - P$ внутренних узлов.

Первое конгруэнтное преобразование в методе РАСТ выполняется следующим образом:

$$\tilde{G} = P^T G P, \quad \tilde{C} = P^T C P, \quad (6)$$

где

$$P = \begin{pmatrix} I & 0 \\ -G_{II}^{-1} G_{PI}^T & L^{-T} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$G_{II} = LL^T$ — разложение Холецкого, а I — здесь и далее единичная матрица подходящего размера. Матрицы G , C в результате первого конгруэнтного преобразования приводятся к виду

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} \tilde{G}_{PP} & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}; \quad (8)$$

$$\tilde{C} = \begin{pmatrix} \tilde{C}_{PP} & \tilde{C}_{PI} \\ \tilde{C}_{PI}^T & \tilde{C}_{II} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Известно [3], что передаточная функция системы (5) $H(s) \in C^P \times P$, $H(s)x_P = J_P$ может быть представлена в виде суммы линейной и нелинейной по s функций: $H(s) = \tilde{G}_{PP} + s\tilde{C}_{PP} - s^2\tilde{C}_{PI}(I + s\tilde{C}_{II})^{-1}\tilde{C}_{PI}^T$. Таким образом, в результате первого преобразования определяются матрицы, составляющие линейную часть передаточной функции. Если закончить выполнение метода на первом конгруэнтном преобразовании и взять в качестве редуцированных матриц $\tilde{G}_{PP}$, $\tilde{C}_{PP}$, то гарантированно сохраняется линейная часть передаточной функции. Для малых и средних частот, а также для небольших цепей межсоединений такая редукция может быть вполне приемлемой по точности. Затем выполняется второе преобразование, определяющее полюса, и проводится редукция, гарантирующая точность приближения передаточной функции для заданного диапазона частот.

Третий метод редукции для $RCLM$ -цепей, который мы рассматриваем, это PRIMA [2]. Этот метод предполагает отличную от (1) форму записи уравнений системы (называемую "пассивной формулировкой"):

$$\left. \begin{aligned} (G_{PRIMA} + sC_{PRIMA})X &= BU_{IN} \\ U_{OUT} &= B^T X \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

где

$$G_{PRIMA} = \begin{pmatrix} G_{PP} & G_{PI} & A_{PL} & I \\ G_{PI}^T & G_{II} & A_{IL} & 0 \\ -A_{PL}^T & -A_{IL}^T & G_L & 0 \\ -I & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (11)$$

$$C_{PRIMA} = \begin{pmatrix} C_{PP} & C_{PI} & 0 & 0 \\ C_{PI}^T & C_{II} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (12)$$

$$B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ I \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} v_P \\ v_I \\ i_L \\ i_P \end{pmatrix}. \quad (13)$$

В методе PRIMA вычисляется ортогональная прямоугольная матрица $V \in R^{N \times Q}$ и определяется редуцированная макромодель

$$\begin{aligned} (G_{red} + sC_{red})X &= B_{red}U_{IN}, \\ U_{OUT} &= B_{red}^T X, \end{aligned} \quad (14)$$

где $G_{red} = V^T G V$, $C_{red} = V^T C V$, $B_{red} = V^T B$.

Соотношение между методами

Рассмотрим работу двух методов редукции RC -цепи TICER и РАСТ в одинаковых условиях: оба метода исключают все внутренние узлы, сохраняя только порты. Допустим, что внутренний узел — единственный, тогда матрица P (7) имеет вид

$$P = \begin{pmatrix} I & 0 \\ \frac{g^T}{G_{NN}} & \frac{1}{\sqrt{G_{NN}}} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

В результате такой РАСТ-редукции получим

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} \tilde{G}_{PP} & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{PP} - \frac{g_N g_N^T}{G_{NN}} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (16)$$

$$\tilde{C} = \begin{pmatrix} C_{PP} - \frac{c_N g_N^T + g_N c_N^T}{G_{NN}} + \frac{C_{NN} g_N g_N^T}{G_{NN} G_{NN}} & \tilde{C}_{PI} \\ \tilde{C}_{PI}^T & \frac{C_{NN}}{G_{NN}} \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Сравнение формул (4) и (17) показывает, что TICER отбрасывает слагаемое $\frac{C_{NN}}{G_{NN}} \frac{g_N g_N^T}{G_{NN}}$ при вы-

числении емкостей; в то время как РАСТ сохраняет указанное слагаемое. Автор метода TICER [1] получает формулу (43) (нумерация работы [1]), аналогичную (17), с помощью дополнения Шура, но при этом делает вывод о целесообразности отбрасывания сла-

гаемого $\frac{C_{NN} g_N g_N^T}{G_{NN} G_{NN}}$ для гарантии пассивности цепи.

А. Предложенная модификация метода TICER. Можно сделать следующие выводы из указанного сравнения формул (4) и (17):

1. Сохранение слагаемого $\frac{C_{NN} g_N g_N^T}{G_{NN} G_{NN}}$ при пере-

счете значений емкостей повышает точность в том смысле, что в этом случае сохраняется линейная часть передаточной функции. Для модифицированного таким образом метода TICER результат исключения всех внутренних узлов совпадает с первым преобразованием метода РАСТ, которое дает линейное приближение передаточной функции: $\tilde{H}(s) = \tilde{G}_{PP} + s\tilde{C}_{PP}$.

2. Предложенная модификация метода TICER:

$$G_{TICER}^{MODIF} = G_{TICER}, \quad (18)$$

$$C_{TICER}^{MODIF} = \hat{C} - \frac{g_N c_N^T + c_N g_N^T}{G_{NN}} + \frac{C_{NN} g_N g_N^T}{G_{NN} G_{NN}} \quad (19)$$

может привести к появлению отрицательных значений емкостей. Поэтому является важной следующая ниже теорема о сохранении пассивности в результате предлагаемой модификации метода TICER.

3. Предложенная модификация (18), (19) может быть полезна в тех случаях, когда появление отрицательных значений емкостей не ограничено требованиями программного продукта. Также предложенная модификация может быть полезна, если следом за редукцией TICER выполняется другая редукция, например PRIMA [6].

Б. Сохранение пассивности в предложенной модификации метода TICER. В соответствии с предложенной модификацией (18)–(19) метода TICER приведем формулу для вычисления емкости между узлами i и j при удалении узла N :

$$C_{ij}^{MODIF} = C_{ij} + \frac{g_i n c_{jN} + c_{jN} g_{iN}}{G_{NN}} - \frac{C_{NN} g_i n g_{jN}}{G_{NN} G_{NN}}. \quad (20)$$

Теорема. Модифицированный метод TICER (18)–(19) сохраняет пассивность RC-цепи.

Доказательство. Матрицы (18)–(19) являются главными подматрицами матриц, полученных в результате конгруэнтного преобразования (6). Следовательно, как и исходные матрицы G , C , они являются положительно полуопределенными. Что является достаточным условием пассивности: $G + G' \geq 0$, $C + C' \geq 0$, из которого следует положительная вещественность передаточной функции макромодели. А это условие, в свою очередь, является критерием пассивности [4].

Сравнение формул (4) и (17) позволяет сделать вывод: для полностью резистивных цепей методы редукции TICER и РАСТ дают одинаковый резуль-

тат, а для цепей с небольшим процентным соотношением числа емкостей по отношению к числу резисторов можно ожидать близких результатов редукции.

Модификация метода PRIMA

А. Дефляция в методе PRIMA. "Дефляцией" (понижением размерности) назовем следующую процедуру для набора векторов $R = (R_1, \dots, R_q)$: проверяем соотношение $\text{norm}(R_k) < \epsilon$, и если это соотношение выполнено, вектор R_k удаляется из набора векторов R . Модифицированный метод PRIMA выглядит следующим образом (добавлены пункты А к оригинальному методу [2]):

1. Решить систему уравнений $G_{PRIMA} R = B$ для матриц (11), (13).

1А. Выполнить дефляцию R .

2. Ортогонализировать R : $R = V_0 \alpha$.

3. Для $j = 1, \dots, k$ выполнить шаги 4–6.

4. Решить систему уравнений $G_{PRIMA} V_j = -C_{PRIMA} V_j - 1$.

4А. Выполнить дефляцию набора векторов V_j .

5. Ортогонализировать векторы V_j между собой и по отношению к векторам из наборов $V_0, \dots, V_{j-1}$.

6. Сформировать ортогональную матрицу $V = [V_0, \dots, V_{j-1}]$.

7. Построить редуцированные матрицы для системы уравнений (10): $G_{red} = V^T G_{PRIMA} V$, $C_{red} = V^T C_{PRIMA} V$, $B_{red} = V^T B$.

Б. Конгруэнтное преобразование для понижения заполнения матриц. В результате работы описанного выше модифицированного метода шаги (1–7), матрицы G_{red} , C_{red} , B_{red} получаются плотными, в отличие от разреженных матриц исходной системы (10). Для преодоления этого недостатка метода предлагается дополнительное конгруэнтное преобразование, которое должно выполняться после завершения шагов 1–7. Передаточная функция редуцированной макромодели имеет вид

$$H_{red}(s) = B_{red}^T (G_{red} + sC_{red})^{-1} B_{red}. \quad (21)$$

Предлагаемое конгруэнтное преобразование не меняет передаточной функции (21). Матрица G_{red} является несимметричной, положительно определенной, а матрица C_{red} — симметричной, положительно определенной. Исходя из указанных свойств матриц выполним диагонализацию матрицы C_{red} : $C_{red} = SDS^T$, где D — диагональная, S — ортогональная матрицы. В этом разложении матрица D — положительная, так как матрица C_{red} является положительно определенной. Поэтому всегда существует разложение $D = K^2$, где K — положительная диагональная матрица. Поэтому выполним приведение матрицы C_{red} к единичной: $C_{red} = \hat{S} \hat{I} \hat{S}^T$, $\hat{S} = SK$. Это разложение позволяет представить передаточную функцию (21) в виде $H_{red}(s) = B_{red}^T \hat{S} (K^{-1} S^T G_{red} S K^{-1} + \hat{I})^{-1} \hat{S}^T B_{red}$. Матрица $G_{red}^1 = K^{-1} S^T G_{red} S K^{-1}$ остается положительно определенной, несимметричной. Находим

разложение Шура $G_{red}^1 = UTU^T$, где T — верхняя треугольная, U — ортогональная матрицы. Матрица результирующего конгруэнтного преобразования вычисляется так: $\hat{V} = V\hat{S}U$, и окончательный вид матриц в редуцированной макромодели $\tilde{G}_{red} = \hat{V}^T G_{PRIMA} \hat{V} = T$, $\tilde{C}_{red} = \hat{V}^T C_{PRIMA} \hat{V} = I$, $\tilde{B}_{red} = \hat{V}^T B$, где $\tilde{G}_{red}$ — верхняя треугольная, $\tilde{C}_{red}$ — единичная матрицы. Аналогичный вариант понижения заполнения матриц описан в работе [5] для системы уравнений в "симметричной формулировке".

Экспериментальные результаты

Рассмотрим применение дефляции в методе PRIMA на примере промышленной схемы, параметры которой показаны в табл. 1. Для схемы характерно большое число взаимных индуктивностей по сравнению с остальными паразитными элементами и большая доля портов среди всех переменных.

На рис. 1—4 показано, как влияет добавление шагов дефляции 1А и 4А на результат редукции. На рис. 1 и 2 показано сравнение графиков компоненты (41, 41) исходной передаточной функции и той же компоненты редуцированной передаточной функции. На рис. 3 и 4 показано сравнение графиков компоненты (138,21)

Таблица 1

Элементы	Порты	Переменные	R	C	L	M	Всего RCLM
Число	155	2364	1329	2331	872	193 833	198 365

Таблица 2

Дефляция	Размер матриц	Относительная ошибка, %
Нет	465	490
Есть	432	10

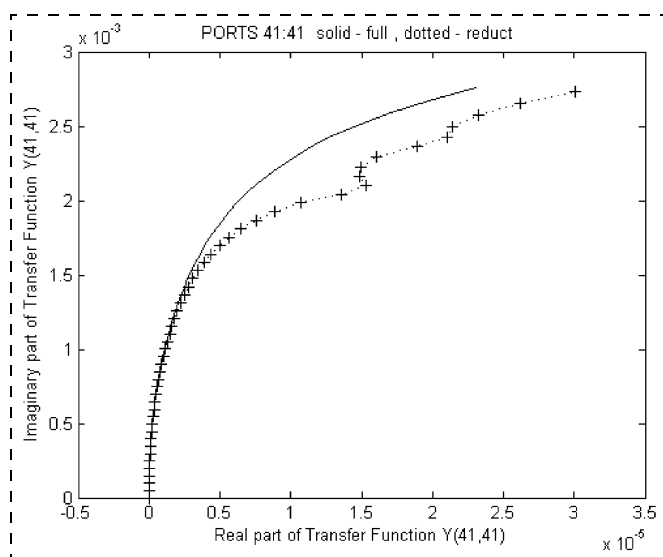


Рис. 1. Поведение передаточной функции для исходной модели и редуцированной без учета дефляции компоненты (41,41)

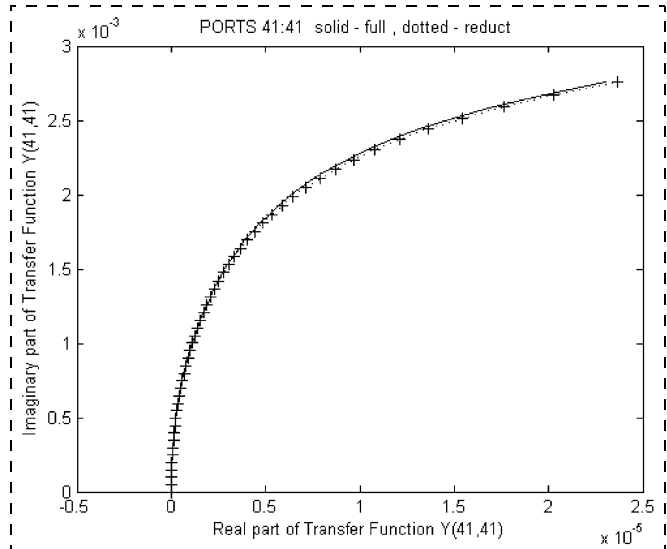


Рис. 2. Поведение передаточной функции для исходной модели и редуцированной с учетом дефляции компоненты (41,41)

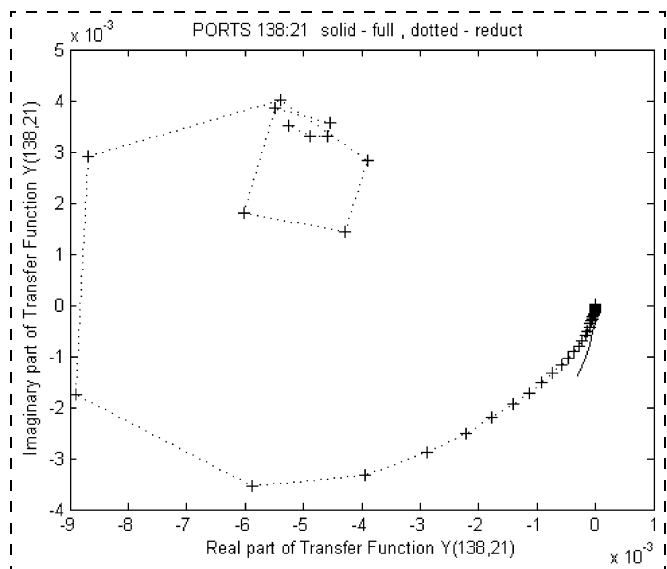


Рис. 3. Поведение передаточной функции для исходной модели и редуцированной без учета дефляции компоненты (138,21)

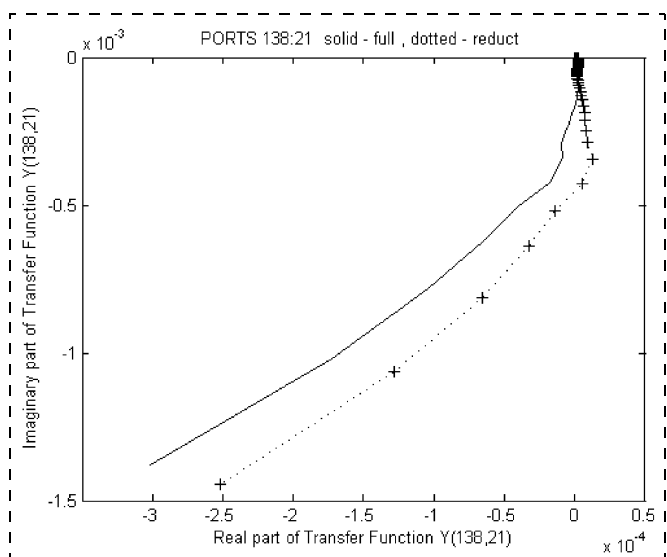


Рис. 4. Поведение передаточной функции для исходной модели и редуцированной с учетом дефляции компоненты (138,21)

исходной передаточной функции и той же компоненты редуцированной передаточной функции. Эта компонента (138,21) дает максимальную относительную ошибку 490 % в приближении передаточной функции среди всех пар портов. В табл. 2 показаны параметры редукции PRIMA, выполненной с одинаковым числом итерационных шагов 4–6 без дефляции (первая строка таблицы) и с дефляцией (вторая строка таблицы). Можно видеть, что использование дефляции значительно повышает точность редукции при одновременном уменьшении размера редуцированных матриц.

Закключение

Предложены модификации известных методов редукции и установлено соотношение между методами TICER и РАСТ. Предложенная модификация (18)–(20) метода TICER является более точной, чем оригинальный метод и сохраняет пассивность схемы. Предложенные модификации метода PRIMA повышают устойчивость метода, особенно в случае большого (порядка 100 и выше) числа портов, и уменьшают заполненность матриц в редуцированной макромодели, что ведет к уменьшению разме-

ра выходного файла, и к ускорению последующего моделирования.

Авторы выражают благодарность А. Б. Козлову ("Кейденс дизайн системз"), Д. Васильеву ("CasePick Systems") и Ю. М. Нечепуренко (Институт вычислительной математики РАН) за полезные консультации.

Список литературы

1. Sheehan B. N. Realizable Reduction of RC Networks // IEEE Trans. CAD. 2007. P. 1393–1407.
2. Celik M., Pileggi L., Odabasioglu A. IC Interconnect analysis. — Kluwer Academic Publishers, 2002. 310.
3. Kerns K. J., Yang A. T. Stable and efficient reduction of large, multiport RC networks by pole analysis via congruence transformations // IEEE Trans. CAD. 1997. V. 16. № 7. P. 734–744.
4. Anderson D. P., Vongpanitlerd S. Network analysis and synthesis. A modern systems theory approach. Prentice-Hall, Inc. 1973. 548 p.
5. Потягалова А. С., Солтан И. Е., Ткачев Д. Ф., Хапачев М. М. Опыт применения редукции паразитных элементов с использованием методов подпространств Крылова // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 6. С. 44–47.
6. Жаров М. М., Русаков С. Г. Двухуровневая редукция моделей паразитных цепей высокого порядка / Проблемы разработки перспективных микроэлектронных систем — 2006 (МЭС-2006). Сборник трудов. 2006. С. 87–90.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

УДК 621.3.049.776

В. Г. Спирин, канд. техн. наук, доц.,
Арзамасский политехнический институт, филиал
Нижегородского технического университета
им. Р. Е. Алексеева

СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО РЕЗИСТОРА

Получены физико-математические модели расчета сопротивления электродов тонкопленочного резистора прямоугольной и гребенчатой формы. Дана оценка влияния сопротивления электродов на производственную и температурную погрешности сопротивления резистора.

Ключевые слова: сопротивление электродов тонкопленочного резистора, математическая модель.

Сопротивление электродов тонкопленочного резистора (ТПР), как показано в работе [1], может существенно влиять на погрешность его изготовления. Особенно это влияние проявляется при конструировании ТПР с небольшим коэффициентом формы. Поэтому при проектировании ТПР методом двойной фотолитографии обычно выдвигают требование к его коэффициенту формы $K_f \geq 0,1$ [2]. Это суще-

ственно сужает диапазон сопротивлений ТПР, изготавливаемых на одной подложке. Обычно диапазон сопротивлений ТПР расширяют путем напыления двух резистивных материалов на разных установках либо на разные подложки, либо на одну подложку с последующей тройной фотолитографией [3]. Однако эти конструктивно-технологические решения приводят к существенному увеличению массогабаритных характеристик и себестоимости микросборок.

Требование $K_f \geq 0,1$ в работе [2] не обосновывается и, очевидно, получено из практического опыта проектирования ТПР. Однако физическая природа данного ограничения до настоящего времени не нашла достаточного освещения в технической литературе. Прямоугольные ТПР с $K_f < 0,1$ имеют значительные размеры электродов. Поэтому можно предположить, что на воспроизводимость сопротивления этих ТПР сопротивление проводящей пленки электродов может оказывать существенное влияние вследствие ее конечной проводимости. Дело в том, что при $K_f < 0,1$ у ТПР прямоугольной формы начинается быстрый рост ширины электродов (ширина электродов совпадает по направлению с шириной резистивного элемента), что увеличивает их сопротивление, причем это сопротивление приводит к заметному увеличению общего сопротивления ТПР [1].

Целью настоящей работы является разработка физико-математических моделей расчета сопротив-

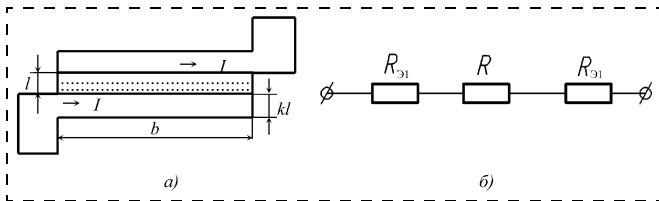


Рис. 1. Подключение КП к концам электродов ТПР:
а — конструкция; б — эквивалентная схема

ления электродов ТПР прямоугольной и гребенчатой формы и оценка влияния этого сопротивления на производственную и температурную погрешности сопротивления резистора.

Проведем оценку сопротивления электродов резистора прямоугольной формы с $K_{\Phi} < 0,1$. Следует отметить, что сопротивление электродов прямоугольного резистора в значительной степени будет зависеть от того, в какой области электродов будет подключена контактная площадка (КП) для измерения сопротивления ТПР. Сначала рассмотрим конструкцию прямоугольного ТПР, в которой КП соединяются с концами электродов (рис. 1, а). Особенностью конструкции такого резистора является большая длина электродов, которая равна ширине резистивного элемента. Ширина электродов определяется соотношением

$$l_3 = kl,$$

где l — длина резистора; k — коэффициент. Данной конструкции ТПР соответствует эквивалентная электрическая схема, приведенная на рис. 1, б, где R — сопротивление резистивного элемента (РЭ).

Как видно на рис 1, а, ток I , проходящий через резистор, распространяется по всему сечению электрода. Тогда сопротивление одного электрода $R_{э1}$ можно рассчитать по формуле

$$R_{э1} = \rho_{\pi} b / (kl) = \rho_{\pi} / (kK_{\Phi}),$$

где ρ_{π} — удельное поверхностное сопротивление проводящей пленки; b — ширина резистора; K_{Φ} — коэффициент формы ТПР.

Как следует из рис. 1, общее сопротивление электродов R_3 будет равно удвоенному сопротивлению $R_{э1}$:

$$R_3 = 2R_{э1} = 2\rho_{\pi} / (kK_{\Phi}). \quad (1)$$

При малых значениях K_{Φ} величина R_3 будет достигать большого значения, в результате чего общее сопротивление ТПР возрастет, а его стабильность ухудшится вследствие высокой чувствительности сопротивления проводящей пленки к воздействию температуры.

Рассмотрим случай произвольного размещения КП относительно электродов (рис. 2, а).

В электродах ТПР выделены области 1—4. В области 2 ток через резистивный элемент проходит перпендикулярно электроду. Сопротивлением этой области пренебрегаем. Сопротивления областей 1 и 3 электродов можно рассматривать как параллельное соединение цепей. Для верхнего электрода общее сопротивление областей 1 и 3 обозначим $R1_{э1}$, а сопротивление области 4 обозначим $R2_{э1}$. Сопротивления $R1_{э1}$ и $R2_{э1}$

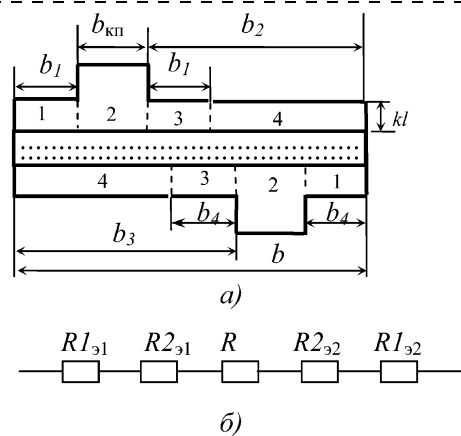


Рис. 2. Произвольное размещение КП относительно электродов ТПР:
а — конструкция; б — эквивалентная схема

включены последовательно. Распространяя аналогичные рассуждения для нижнего электрода, получаем эквивалентную электрическую схему (рис. 2, б). Вычислим общее сопротивление $R_{э1}$ верхнего электрода:

$$R_{э1} = R1_{э1} + R2_{э1} = \rho_{\pi} b_1 / (2kl) + 2\rho_{\pi} (b_2 - b_1) / (2kl) = \rho_{\pi} (2b_2 - b_1) / (2kl).$$

Тогда сопротивление обоих электродов будет иметь вид $R_3 = \rho_{\pi} (2b_2 - b_1 + 2b_3 - b_4) / (2kl)$.

Рассмотрим два характерных случая:

1) КП расположены на краях электродов (см. рис. 1, а);

2) КП расположены по центру электродов.

Для первого случая $b_1 = b_4 = 0$; $b_2 = b_3 = b$. В результате получим:

$$R_3 = 2\rho_{\pi} b / (kl) = 2\rho_{\pi} / (kK_{\Phi}),$$

т. е. получили выражение, совпадающее с формулой (1).

Для второго случая $b_1 = b_4 = b_2 = b_3$. При этом сопротивление электродов имеет вид

$$R_3 = \rho_{\pi} b_1 / (kl) = \rho_{\pi} (b - b_{\text{кп}}) / (2kl) = \rho_{\pi} (1/K_{\Phi} - b_{\text{кп}}/l) / (2k). \quad (2)$$

Как следует из формул (1), (2), из-за выбора места расположения КП сопротивление электродов пря-

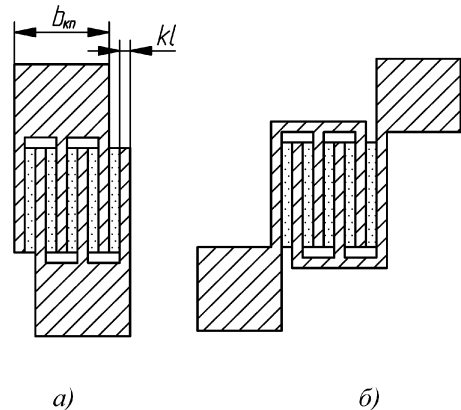


Рис. 3. Оптимальная (а) и неоптимальная (б) конструкции гребенчатого резистора

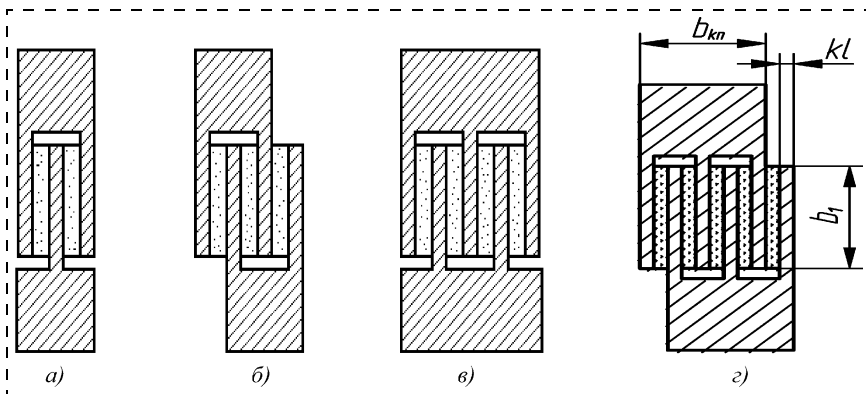


Рис. 4. Конструкции гребенчатых резисторов:

а — $n = 2$; б — $n = 3$; в — $n = 4$; г — $n = 5$

моугольного ТПР может изменяться более чем в 4 раза. Располагая КП в прямоугольном резисторе по центру электродов, можно существенно уменьшать их сопротивление.

Для уменьшения сопротивления электродов ТПР была предложена конструкция гребенчатого резистора (ГР), на которую получены патенты РФ [4, 5]. Однако математическая модель расчета сопротивления электродов ГР, предложенная в [1], является упрощенной и не позволяет сделать достоверную оценку. При этом погрешность расчета возрастает при уменьшении числа n РЭ.

На рис. 3, а приведена конструкция гребенчатого резистора, у которой КП расположены на минимальном расстоянии от каждого электрода, а на рис. 3, б КП расположены по краям электродов. Сопротивление электродов гребенчатого резистора также в сильной степени зависит от места положения КП.

Нетрудно заметить, что конструкция ТПР, приведенная на рис. 3, а, является более компактной, чем конструкция, показанная на рис. 3, б, так как она более приближена к прямоугольной форме, что позволяет повысить плотность упаковки при компоновке платы. Кроме того, конструкция ТПР на рис. 3, б обладает большим сопротивлением электродов, так как к сопротивлению электродов одного резистивного элемента $2R_{31}$ добавляются сопротивления проводников, соединяющих резистивные элементы с КП. Поэтому форма гребенчатого резистора, показанного на рис. 3, а является оптимальной.

Конструкции ГР с разным числом РЭ показаны на рис. 4, а на рис. 5 представлены соответствующие эквивалентные электрические схемы этих резисторов. Во всех этих конструкциях и схемах сопротивление ГР за счет РЭ равно R . Как видно на рис. 4, конструкция ГР представляет собой парал-

лельное включение РЭ. В общем случае ГР состоит из n РЭ и $n + 1$ прямоугольных электродов.

При построении модели расчета сопротивления ГР будем руководствоваться следующими допущениями:

- сопротивления прямоугольных электродов равны между собой, т. е. для схем рис. 5 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_{31}$;
- все сопротивления РЭ также равны между собой. Их значение равно nR , где n — число РЭ в ГР, а R — сопротивление ГР;
- сопротивление РЭ намного больше сопротивления его прямоугольного электрода: $nR \gg R_{31}$.

В связи с этим ток I через любой РЭ будет определяться выражением $I = U_{12}/(nR)$, где U_{12} — напряжение между узлами 1 и 2. При этом через каждый из узлов 1, 2 будет протекать суммарный ток nI .

Непосредственный расчет сопротивления электродов ГР из схем рис. 5 затруднителен. Поэтому вы-

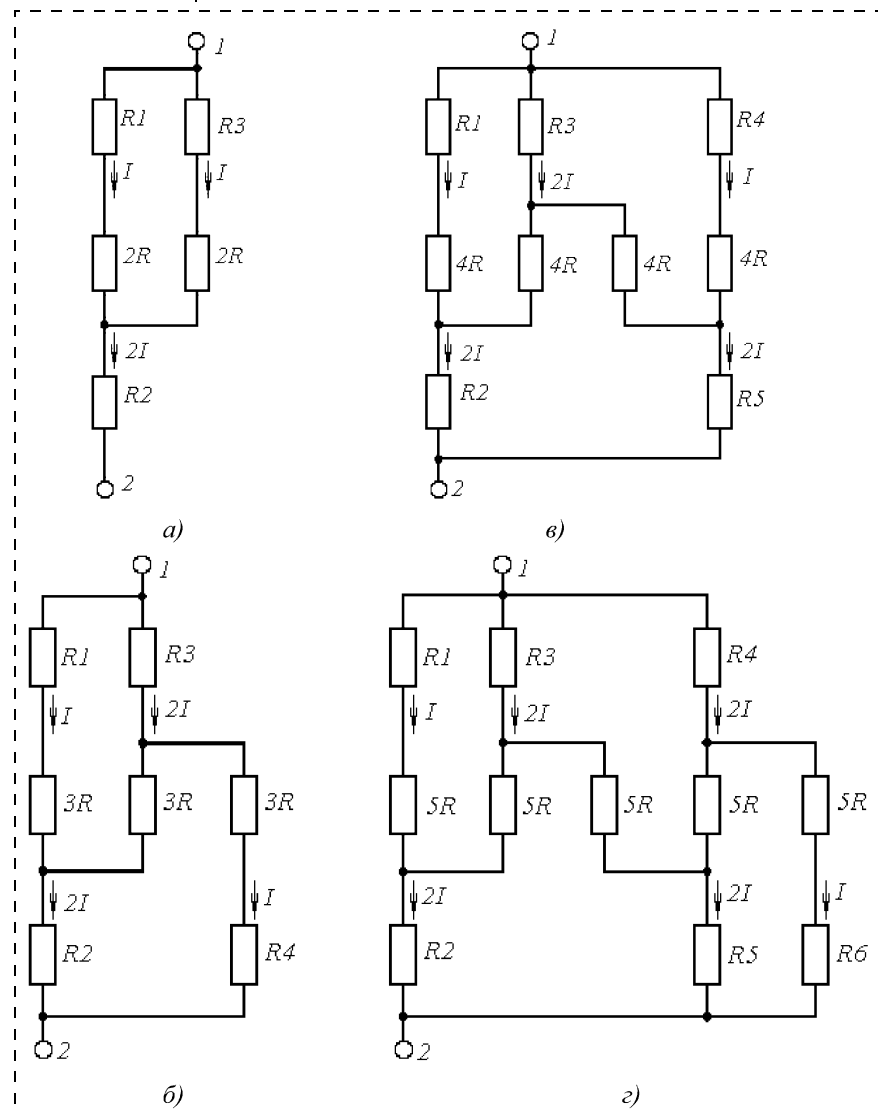


Рис. 5. Электрические схемы гребенчатых резисторов:

а — $n = 2$; б — $n = 3$; в — $n = 4$; г — $n = 5$; R_1 — R_6 — сопротивления прямоугольных электродов

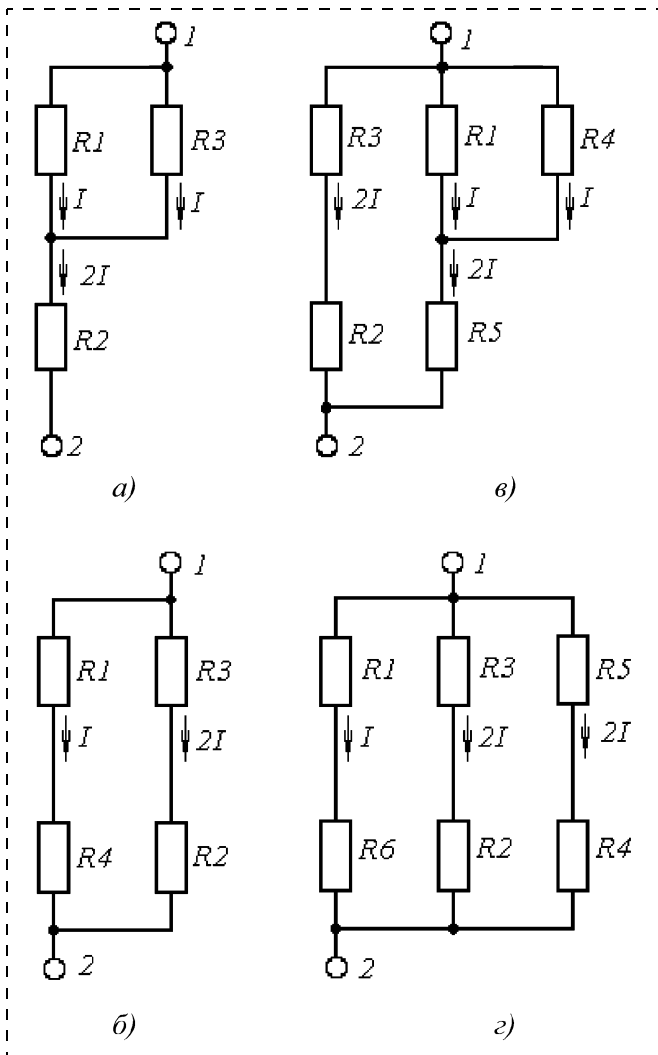


Рис. 6. Эквивалентные электрические схемы электродов гребенчатых резисторов:
 а — $n = 2$; б — $n = 3$; в — $n = 4$; г — $n = 5$; R_1 – R_6 — сопротивления прямоугольных электродов

полным преобразованием этих схем. Для этого исключим из схем ГР сопротивления РЭ, а сопротивления их прямоугольных электродов соединим таким образом, чтобы ток через них оставался таким же, каким он был на схемах рис. 5. В этом случае не нарушается первый закон Кирхгофа и через каждый из узлов 1, 2 будет протекать тот же ток nI . При этом падение напряжения на каждом из резисторов R_1 – R_6 и их подключение к узлам 1, 2 останутся неизменными.

В частном случае формулы для расчета сопротивлений электродов ГР, изображенных на рис. 4, согласно схемам рис. 6 приведены в табл. 1.

Для нечетного числа n цепь, составленная из прямоугольных электродов (рис. 6, б, г), представляет собой параллельное соединение резисторов сопротивлением $2R_{э1}$. Для произвольного n (n — нечетное)

Таблица 1

Формула расчета сопротивлений электродов ГР

n	2	3	4	5
Формула	$3R_{э1}/2$	$R_{э1}$	$6R_{э1}/7$	$2R_{э1}/3$

формула для расчета сопротивления электродов ГР будет иметь вид

$$R_{эГ} = 4R_{э1}/(n + 1). \quad (3)$$

При четном произвольном n цепь, составленная из сопротивлений прямоугольных электродов, состоит из цепи рис. 6, а, к которой параллельно будет подключаться цепь сопротивлением $2R_{э1}$ при каждом увеличении n на 2. Проводимость цепи 1–2 (рис. 6, а) равна $2/(3R_{э1})$. Чтобы последнее условие выполнялось при произвольном четном n (в том числе и при $n = 2$), надо потребовать от другой параллельной цепи, состоящей, например, из резисторов R_2 , R_3 (рис. 6, в), выполнение для ее проводимости соотношения $(n - 2)/(4R_{э1})$. Тогда проводимость $Y_{эГ}$ цепи 1–2 будет определяться выражением

$Y_{эГ} = 2/(3R_{э1}) + (n - 2)/(4R_{э1}) = (3n + 2)/(12 R_{э1})$, откуда сопротивление ГР при произвольном четном n будет определяться выражением

$$R_{эГ} = (12R_{э1})/(3n + 2). \quad (4)$$

Справедливость полученных формул (3), (4) расчета сопротивления электродов ГР докажем методом математической индукции.

1. Для $n = 1$ сопротивление электродов ГР рассчитываем по формуле (3): $R_{эГ} = 2R_{э1}$. Из рис. 4 видно, что в общем случае ГР содержит n РЭ и $n + 1$ прямоугольных электродов, где $n = 1, 2, 3, \dots$ — натуральные числа. При $n = 1$ ГР выражается в обычный прямоугольный резистор. Полученное соотношение соответствует формуле (2).

2. Для $n = 2$ сопротивление электродов ГР рассчитываем по формуле (4): $R_{эГ} = 3R_{э1}/2$.

3. Для $n = 3$ сопротивление электродов ГР рассчитываем по формуле (3): $R_{эГ} = R_{э1}$.

4. Для $n = 4$ сопротивление электродов ГР рассчитываем по формуле (4): $R_{эГ} = 6R_{э1}/7$.

5. Рассчитанные по формулам (3), (4) соотношения в пп. 2–4 соответствуют табл. 1. Следовательно, можно утверждать, что полученные формулы (3), (4) справедливы для любого натурального n .

Сопротивление прямоугольного электрода для ГР находится в соответствии с выражением

$$R_{э1} = \rho_{п}(b/n + l)/(kl) = \rho_{п}[1/(nK_{ф}) + 1]/k,$$

где $\rho_{п}$ — удельное поверхностное сопротивление проводящей пленки; b — суммарная ширина всех РЭ; l — длина РЭ; k — произвольный коэффициент; $K_{ф}$ — коэффициент формы ГР.

Тогда сопротивление электродов ГР можно найти по следующим формулам:

$$\text{при } n \text{ нечетном } R_{эГ} = 4\rho_{п}[1/(nK_{ф}) + 1]/[k(n + 1)]; \quad (5)$$

$$\text{при } n \text{ четном } R_{эГ} = 12\rho_{п}[1/(nK_{ф}) + 1]/[k(3n + 2)]. \quad (6)$$

В общем случае на производственную погрешность ГР влияют погрешности параметров: $\rho_{п}$, r , l , b , а также погрешность несовмещения фотошаблонов (ФШ) при второй фотолитографии. Для того чтобы минимизировать погрешности формирования ширины ТПР и несовмещения ФШ, необходимо, чтобы коэффициент формы $K_{ф1}$ одного резистивного

Таблица 2
Погрешности, вносимые электродами ТПР (рис. 1)

K_{Φ}	0,1	0,07	0,05	0,035	0,02	0,01
$R_3, \text{ Ом}$	0,7	1	1,4	2	3,5	7
$\delta R_{3c}, \%$	0,7	1,4	2,8	5,7	17,5	70

Таблица 3
Погрешности, вносимые электродами ТПР (рис. 2)

K_{Φ}	0,1	0,07	0,05	0,035	0,02	0,01
$R_3, \text{ Ом}$	0,05	0,13	0,23	0,38	0,75	1,6
$\delta R_{3c}, \%$	0,05	0,19	0,46	1,1	3,8	16

элемента был не более 0,2. При $K_{\Phi 1} \leq 0,05$ начинает быстро расти сопротивление электродов (табл. 2—4). Поэтому оптимальное значение коэффициента формы одного резистивного элемента находится в пределах $0,05 \leq K_{\Phi 1} \leq 0,2$.

При увеличении n начинает расти ширина $b_{\text{кп}}$ КП (см. рис. 4), что приведет к увеличению площади, занимаемой ТПР. Для получения прямоугольной формы гребенчатого резистора при $k = 1$ ширина $b_{\text{кп}}$ должна удовлетворять уравнению

$$b_{\text{кп}} = (2n + 1)l. \quad (7)$$

Задаваясь допустимыми значениями $b_{\text{кп}}$ и длиной l в формуле (7), можно определить интервал n . Например, для ситалловых подложек при $l = 50$ мкм, $b_{\text{кп}} = 350 \dots 450$ мкм получаем $n = 3, 4, 5$.

Сопротивление электродов нужно рассматривать как методическую погрешность, которая увеличивает сопротивление ТПР, т. е. носит систематический характер. Влияние этой погрешности на сопротивление ТПР можно рассчитать по формуле

$$\delta R_{3c} = R_3/R. \quad (8)$$

Производственная погрешность δR_3 ТПР, вносимая сопротивлением электродов, носит случайный характер и будет определяться случайными производственными погрешностями толщины проводящей пленки и ширины электрода. Влияние этой погрешности на сопротивление ТПР соответствует выражению:

$$\delta R_3 = R_3 \sqrt{\delta \rho_{\text{п}}^2 + \delta l^2} / R, \quad (9)$$

где $\delta \rho_{\text{п}}$ — случайная погрешность удельного поверхностного сопротивления проводящей пленки; δl — случайная погрешность ширины электрода.

На практике толщина проводящей пленки имеет большие разбросы (обычно 1—1,5 мкм), значительно большие, чем изменения ширины электродов ТПР. Поэтому положим $\delta \rho_{\text{п}} \geq 3\delta l$, тогда выражение (9) преобразуется к виду

$$\delta R_3 = \delta \rho_{\text{п}} R_3 / R = \delta \rho_{\text{п}} \delta R_{3c}. \quad (10)$$

Температурная погрешность $\delta R_{3\text{т}}$ ТПР, вносимая сопротивлением электродов, определяется выражением

$$\delta R_{3\text{т}} = \alpha_{\text{п}} \Delta T R_3 / R = \alpha_{\text{п}} \Delta T \delta R_{3c}, \quad (11)$$

где $\alpha_{\text{п}}$ — температурный коэффициент сопротивления проводящей пленки; ΔT — диапазон изменения температуры.

Для структуры пленок РС-3710-V-Al ($\rho = 1$ кОм/□; $\rho_{\text{п}} = 0,035$ Ом/□) проведен расчет параметров R_3 , δR_{3c} по формулам (1)—(4) при $b_{\text{кп}}/l = 7$; $k = 1$. Результаты расчета этих параметров для прямоугольного ТПР: с КП, расположенными на краю электродов, приведены в табл. 2; с КП, расположенными по центру электродов, — в табл. 3; для гребенчатого резистора (рис. 4) — в табл. 4.

При $\delta \rho_{\text{п}} = 0,25$, $\Delta T = 80$ °С, согласно (10), (11), случайная производственная погрешность вследствие сопротивления электродов составит $\delta R_3 = 0,25\delta R_{3c}$, а температурная погрешность $\delta R_{3\text{т}} = 0,37\delta R_{3c}$.

Для уменьшения сопротивления электродов надо увеличить их ширину, т. е. k . Однако при увеличении k почти пропорционально увеличивается площадь ТПР. Как показывают расчеты (табл. 2—4), сопротивление электродов незначительно влияет на погрешность сопротивления ТПР при $k = 1$. Учитывая, что систематическую погрешность δR_{3c} можно скомпенсировать при проектировании ТПР, и, если не требуется высокая температурная стабильность сопротивления резистора, то принимают $k = 1$.

Часто при проектировании платы последовательно с ТПР включают один или два пленочных проводника. Эти проводники соединяют электроды ТПР с КП, обкладками пленочных конденсаторов или электродами других ТПР. Проводники обладают вполне конкретным сопротивлением, которое также увеличивает общее сопротивление ТПР и понижает его стабильность. Характер влияния сопротивления проводников аналогичен влиянию сопротивления электродов. Сопротивление проводников одинаковой ширины рассчитывают по формуле

$$R_{\text{п}} = \rho_{\text{п}} l_{\text{п}} / b_{\text{п}},$$

где $l_{\text{п}}$ — общая длина проводников; $b_{\text{п}}$ — ширина проводников.

Технологическую погрешность сопротивления проводников находят в соответствие с выражением

$$\delta R_{\text{п}} = R_{\text{п}} \sqrt{\delta \rho_{\text{п}}^2 + \delta l^2} / R.$$

Выводы

Сопротивления электродов и проводников, включенных последовательно с ТПР, следует рассматривать как систематическую погрешность, которая увеличивает сопротивление ТПР. В работе получены

Таблица 4
Погрешности, вносимые электродами гребенчатого резистора

$K_{\Phi 1}$	0,2	0,1	0,05	0,21	0,09	0,06	0,2	0,1	0,06	0,2	0,1	0,05
n	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
K_{Φ}	0,1	0,05	0,025	0,07	0,03	0,02	0,05	0,025	0,015	0,04	0,02	0,01
$R_3, \text{ Ом}$	0,315	0,578	1,103	0,202	0,424	0,618	0,180	0,330	0,530	0,140	0,257	0,490
$\delta R_{3c}, \%$	0,315	1,155	4,41	0,288	1,41	3,092	0,36	1,32	3,533	0,35	1,283	4,9

физико-математические модели расчета сопротивления электродов прямоугольного и гребенчатого ТПР. Дана оценка влияния электродов на систематическую, производственную и температурную погрешности сопротивления ТПР. На примере структуры пленок РС-3710-V-Al проведен расчет этих параметров. Определены оптимальные значения коэффициента формы ($0,05 < K_{ф1} \leq 0,2$) одного резистивного элемента и число резистивных элементов, которые должны использоваться при проектировании гребенчатого резистора. Конструкция гребенчатого резистора имеет ряд преимуществ перед конструкцией прямоугольного резистора, таких как меньшая занимаемая площадь и меньшее влияние сопротивления электродов на все виды погрешностей ТПР. Благодаря этим преимуществам применение гребенчатого резистора на порядок расширяет диапазон сопротивлений ТПР, проектируемых на

одной плате, повышает точность их изготовления и стабильность в эксплуатации.

Список литературы

1. **Спирин В. Г.** Оценка влияния сопротивления электродов на погрешность тонкопленочного резистора / В. Г. Спирин // Вестник МВВО. Сер. Высокие технологии в радиоэлектронике, информатике и связи. Н. Новгород. 2003. — Вып. 1 (9). С. 11—14.
2. **Ефимов И. Е.** Микроэлектроника / И. Е. Ефимов, И. Я. Козырь, Ю. И. Горбунов. М.: Высш. шк., 1987. 416 с.
3. **Бондаренко О. Е.** Конструктивно-технологические основы проектирования микросборок / О. Е. Бондаренко, Л. М. Федотов. М.: Радио и связь, 1988. 136 с.
4. **Пат. 2231150 РФ.** МПК⁷ Н 01 С 7/00, 17/00. Тонкопленочный резистор и способ его изготовления / В. Г. Спирин.
5. **Пат. 2244969 РФ.** МПК⁷ Н 01 С 7/00, 17/00. Тонкопленочный резистор / В. Г. Спирин, В. И. Чипурин.

УДК 544.72.023.2 + 621.382.049.772.1

А. А. Невешкин, канд. техн. наук, доц.
Саратовский государственный технический университет,
Т. Ю. Русанова, канд. хим. наук, доц.,
Д. А. Горин, канд. хим. наук, доц.,
С. Н. Штыков, д-р хим. наук, проф.,
Б. Н. Климов, д-р техн. наук, проф., зав. каф.,
Саратовский государственный университет им.
Н. Г. Чернышевского

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ НА ОСНОВЕ СОЧЕТАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ И ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ

Показана возможность сочетания слоев, получаемых методами полиионной самосборки и технологией Ленгмюра—Блоджетт, на поверхности пластин монокристаллического кремния. Изучен характер переноса монослоев амнометилированных дифильных каликс[4]резорцинаренов с поверхности водной субфазы и раствора, содержащего ионы меди, на подложки кремния, немодифицированные и модифицированные слоями катионного и анионного полиэлектролитов. Установлено, что присутствие слоя полиэлектролита в некоторых случаях позволяет значительно увеличить эффективность переноса ленгмюровских монослоев.

Ключевые слова: каликс[4]резорцинарен, метод полиионной сборки, технология Ленгмюра—Блоджетт, полиэлектролит.

Введение

Надежная и эффективная работа устройств молекулярной микро- и наноэлектроники, оптических, электрохимических и пьезокварцевых сенсоров во многом определяется качеством пленок органиче-

ских соединений, наносимых на твердую поверхность [1, 2]. Перспективным подходом для получения таких пленок является использование принципа самоорганизации молекул на поверхности раздела газ—жидкость или жидкость—твердое тело [3]. Примерами практической реализации указанного принципа являются технологии Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) [3, 4] и метод полиионной сборки [5—7].

Технология ЛБ основана на многократном переносе монослоев дифильных органических соединений с поверхности раздела вода/воздух на поверхность твердой подложки. Основное преимущество получаемых пленок состоит в упорядоченном расположении молекул в монослое и возможности точного контроля числа монослоев, т. е. толщины всей пленки [3]. Недостатком технологии ЛБ в ряде случаев является нестабильный перенос монослоев на твердую поверхность в связи со слабой адгезией с поверхностью молекул органических веществ, входящих в монослой. Примером является низкая эффективность переноса монослоев некоторых алкилированных каликс[4]резорцинаренов на кварц, монокристаллический кремний, арсенид галлия, германий [8—10].

Метод полиионной сборки состоит в последовательной адсорбции из водного раствора на твердой подложке положительно или отрицательно заряженных высокомолекулярных соединений полиэлектролитного типа [5—7]. Молекулы таких соединений имеют, как правило, хорошую адгезию с поверхностью. Полученный таким образом адгезионный слой может являться основой для формирования пленок ЛБ дифильных соединений [11]. Кроме того, планарный характер технологий полиионной сборки и ЛБ может позволить использовать их комбинацию для формирования наноразмерных ансамблей на основе широкого круга соединений и преодоления ограничений каждой из технологий. Впервые такая возможность показана в [11] и использовалась в [12] для управления переноса монослоев β-циклодекстринов на пластины монокристаллического кремния.

На основании вышесказанного целью работы явилось выяснение влияния модификации кремниевых пластин полиэлектролитными слоями на эффективность переноса монослоев калекс[4]резорцинарен, сформированных на поверхности как чистой водной субфазы, так с металлсодержащей субфазы и изучение возможности сочетания двух планарных технологий — методов полиионной сборки и Ленгмюра—Блоджетт.

Экспериментальная часть

В качестве подложек использовали монокристаллический кремний (111). Пластины обрабатывали кипячением в четыреххлористом углероде и выдерживали в концентрированном растворе фтороводородной кислоты с последующей многократной промывкой в бидистиллированной воде.

Для создания адгезионных слоев полиэлектролитов на поверхности монокристаллического кремния использовали водные растворы (2 мг/мл) катионного полиэлектролита — полиэтиленimina (ПЭИ, молекулярная масса $0,6 \cdot 10^5$ – 10^6 , фирма *Fluka*) и анионного полиэлектролита — полистиролсульфоната (ПСС, молекулярная масса $0,7 \cdot 10^5$, фирма *Sigma-Aldrich*), содержащие 0,5 М хлорида натрия. Выбор ПЭИ в качестве первого модифицирующего слоя основан на данных работ [6–7] и на том, что кремниевая поверхность содержит силанольные группы придающие, вследствие их диссоциации в водной среде ($pK_a = 5\div 6$), отрицательный заряд поверхности полупроводника [7]. Формирование адгезионных слоев полиэлектролитов осуществляли на автоматизированной установке "ПОЛИИОН-1М" [13] путем последовательной адсорбции молекул ПЭИ и ПСС из водных растворов.

Для получения ленгмюровских монослоев использовали два аминотилированных калекс[4]резорцинарена (КРА), различающихся длиной и местом расположения алкильных цепей (рис. 1) и синтезированных по методике [14] в Институте органической и физической химии Казанского научного центра РАН научной группой под руководством проф. Рыжкиной И. С. Растворы КРА в хлороформе (х. ч.) с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М готовили по точной навеске вещества.

Формирование монослоев КРА, а также их перенос на твердую подложку методом ЛБ осуществляли по способу вертикального лифта на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО "НИОПИК", Россия), оснащенной микровесами Вильгельми. Перенос монослоев указанных соединений осуществляли со скоростью движения твердой подложки 11 мм/мин в автоматическом режиме при значении поверхностного давления 30 мН/м согласно найденным ранее условиям [9]. В качестве субфазы использовали бидистиллированную воду и 10^{-3} М водный раствор хлорида меди (II).

Для контроля переноса монослоев дифильных соединений на поверхность твердой подложки использовали коэффициент переноса K . Его значение рассчитывали из отношения убыли площади монослоя на водной субфазе при однократном погружении или извлечении подложки ΔS_m к площади по-

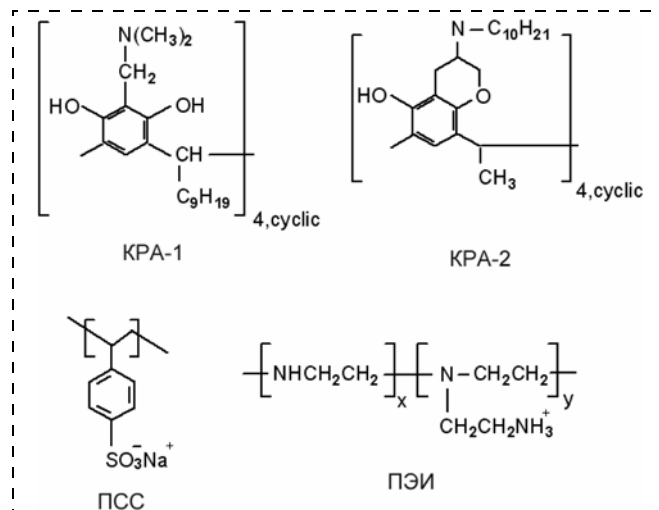


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых веществ

верхности части подложки ΔS_s , на которую осуществляли перенос этого монослоя [3]:

$$K = \frac{\Delta S_m}{\Delta S_s} \quad (1)$$

Вычисление коэффициентов переноса проводили для каждого монослоя и затем усредняли в соответствии с числом слоев, нанесенных на подложку, причем отдельно для монослоев, переносимых при погружении подложки в объем водной субфазы и извлечении из нее.

Результаты и обсуждение

Перенос монослоев КРА на подложку из монокристаллического кремния. Ранее показано, что оба КРА образуют стабильные монослои на границе раздела фаз воздух/вода с давлением коллапса более 40 мН/м [9]. Сравнение коэффициентов переноса КРА-1 и КРА-2 (рис. 2) на немодифицированную поверхность монокристаллического кремния показывает, что они принципиально различаются. Монослои КРА-2 переносятся на подложку стабильно, образуя пленку преимущественно Y-типа (коэффициент переноса близок к единице, как при погружении, так и при извлечении подложки из субфазы). Монослои КРА-1, перенесенные при извлечении пластинки и последующем ее погружении в воду переходят обратно на поверхность водной субфазы (коэффициент переноса имеет отрицательное значение), так как энергия взаимодействия с водой четырех диметиламиногрупп и восьми гидроксильных групп КРА-1 больше энергии гидрофобного взаимодействия алкильных цепей с поверхностью кремния.

Таким образом, возможность формирования упорядоченной многослойной пленки ЛБ на основе КРА-1 на поверхности немодифицированного монокристаллического кремния отсутствует.

Присутствие ионов меди в водной субфазе отрицательно сказывается на эффективности переноса монослоев как КРА-1, так и КРА-2: происходит резкое уменьшение величины K (рис. 2) при погружении и извлечении подложки. Возможно, это объясняется образованием комплексов молекул КРА с аквакомплексами меди [16] и, таким образом, увели-

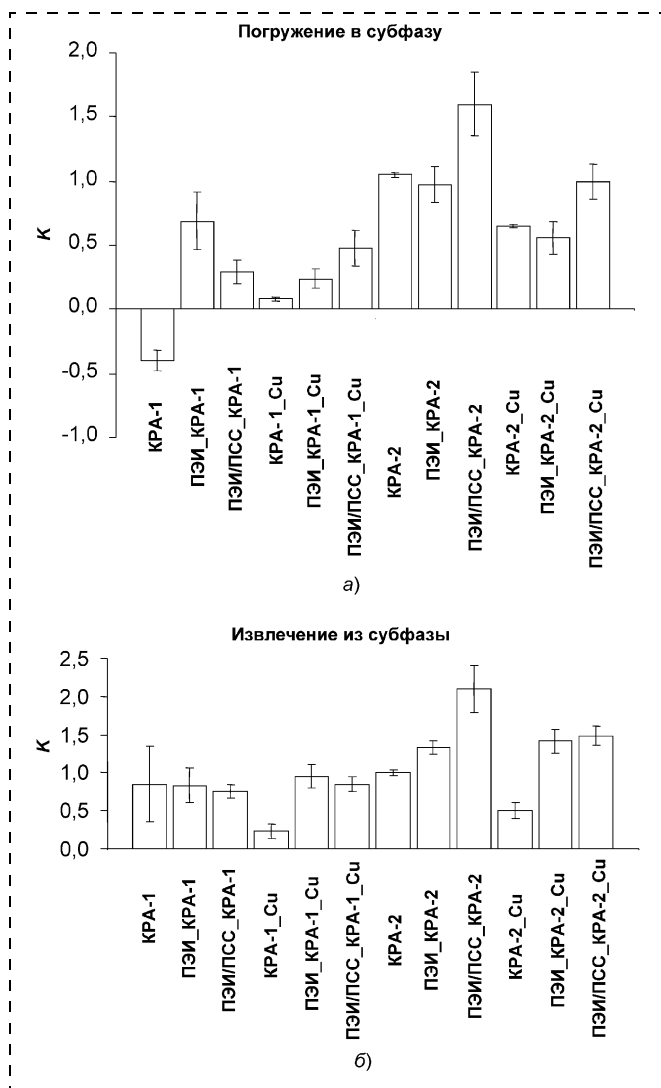


Рис. 2. Коэффициенты K переноса монослоев КРА на немодифицированную подложку кремния, а также подложку, модифицированную катионным и анионным полиэлектролитами, при погружении (а) и извлечении (б) подложки из субфаз различного состава (расчет коэффициента переноса проводился по первым шести перенесенным монослоям)

чением гидрофильности монослоя, приводящим к повышению сродства монослоя к поверхности водной субфазы и нестабильному переносу монослоев.

Перенос монослоев на подложку из монокристаллического кремния, модифицированную ПЭИ. При модификации поверхности монокристаллического кремния адгезионным слоем катионного полиэлектролита ПЭИ характер переноса монослоев КРА-2 с поверхности водной субфазы как при погружении, так и при извлечении подложки практически не изменяется (рис. 2) и соответствует получению пленок преимущественно Y-типа. В то же время присутствие слоя ПЭИ приводит к возрастанию коэффициента переноса монослоев КРА-1 при извлечении твердой подложки из водной субфазы. При этом можно предполагать преимущественное образование пленок ЛБ Y-типа. Таким образом, присутствие адгезионного слоя ПЭИ позволяет увеличить эффективность переноса монослоев КРА-1 на поверхность кремния, что можно объяснить взаимодействием ка-

тионного ПЭИ с диссоциированными ОН-группами КРА. Обнаружено, что влияние адгезионного слоя наблюдается только для первых шести монослоев КРА-1, после чего наблюдается резкое уменьшение коэффициента переноса, что, вероятно, связано с ослаблением влияния ПЭИ компенсацией заряда адгезионного слоя полиэлектролита. Поэтому для получения большего числа монослоев КРА-1 через каждые шесть монослоев КРА-1 методом полиионной сборки наносили новый слой катионного полиэлектролита.

В случае медьсодержащей субфазы присутствие ПЭИ на поверхности твердой подложки приводит к увеличению коэффициента переноса монослоев КРА при извлечении подложки.

Перенос монослоев на подложку из монокристаллического кремния, модифицированную ПЭИ/ПСС. Создание методом полиионной сборки комбинированного слоя ПЭИ/ПСС кроме компенсации катионного заряда ПЭИ и общей гидрофобизации поверхности [6] может приводить и к возникновению на поверхности монокристаллического кремния отрицательного заряда [17]. Результатом являются существенные изменения значений коэффициента переноса для обоих КРА. Так, для КРА-1 перенос при погружении пластинки лучше по сравнению с немодифицированным кремнием, а при извлечении практически одинаков во всех трех описанных случаях (немодифицированная поверхность монокристаллического кремния, поверхность с адгезионным слоем катионного полиэлектролита и поверхность с адгезионным слоем анионного полиэлектролита). Для КРА-2 с комбинированным слоем ПЭИ/ПСС степень переноса монослоев значительно увеличивается как при погружении, так и извлечении пластин из воды, по сравнению с незаряженной подложкой и подложкой, модифицированной ПЭИ (рис. 2). Большое число гидрофобных, π -донорных, катионных, анионных центров и групп, способных образовывать водородную связь, приводит к тому, что значение K во всех случаях существенно превышает единицу.

При переносе монослоев КРА-1 погружением в субфазу, содержащую ионы меди, значение коэффициента переноса на комбинированный слой ПЭИ/ПСС больше по сравнению с немодифицированной поверхностью и поверхностью, покрытой ПЭИ. Данный факт подтверждает высказанное выше предположение о положительном заряде комплексов включения КРА с двухзарядными катионами меди. В остальных случаях комбинированный слой не дает особых преимуществ при модификации поверхности кремния. Коэффициент переноса монослоев КРА-2 при извлечении подложки из водного раствора хлорида меди (II) достигает значения 1,5, что, вероятно, также связано с развитым рельефом поверхности и большим числом центров взаимодействия между КРА и полиэлектролитом.

Закключение

Таким образом, нами показано, что совмещение технологии полиионной сборки и метода Ленгмюра—Блоджетт, возможно, и позволяет получать на поверхности монокристаллического кремния наноразмерные организованные пленки на основе заряженных (катионных и анионных) полиэлектролитов и алкили-

рованных молекул-рецепторов. Установлено, что модификации поверхности кремния полиэлектролитами в большинстве случаев приводит к увеличению эффективности переноса ленгмюровских монослоев аминотетраметиллированных каликс[4]резорцинаренов. Наибольшее положительное влияние модификация оказывает на формирование пленок КРА-1, а также на перенос монослоев с медьсодержащей субфазы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00725. Невешкин А. А. благодарит программу ДААД (Германия) и Министерства образования и науки РФ "Михаил Ломоносов" (№ А/07/97642).

Список литературы

1. Лучинина В. В., Таирова Ю. М. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы // М.: Физматлит, 2006. 552 с.
2. Плотников Г. С., Зайцев В. Б. Физические основы молекулярной электроники. М.: Физ. ф-т. МГУ, 2000. С. 164.
3. Petty M. C. Langmuir—Blodgett films: an introduction // Cambridge Univ. Press. 1996. P. 234.
4. Блинов Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Усп. химии. 1983. Т. 52. Вып. 8. С. 1263—1300.
5. Mohwald H. From Langmuir monolayers to nanocapsules // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. Vol. 171. P. 25—31.
6. Kolasinska M., Warszynski P. The effect of nature of polyions and treatment after deposition on wetting characteristics of polyelectrolyte multilayers // Applied Surface Science. 2005. Vol. 252. P. 759—765.

7. Köstler S., Delgado A. V., Ribitsch V. Surface thermodynamic properties of polyelectrolyte multilayers // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 286. P. 339—348.

8. Moreira W. C., Dutton P. J., Aroca R. Langmuir—Blodgett monolayers and vibrational spectra of calix[4]resorcinarene // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 4148—4152.

9. Невешкин А. А., Русанова Т. Ю., Горин Д. А., Штыков С. Н. Монослой и пленки Ленгмюра—Блоджетт на основе аминотетраметиллированных каликс[4]резорцинаренов // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 1. С. 57—60.

10. Santos J. P., Zaniquelli M. E. D., Dutton P. J. Calixresorcinarene complexation of rare earth ions in liquid monolayers and multilayer Langmuir—Blodgett-films // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect. 2002. Vol. 198—200. P. 605—611.

11. Lvov Y. Combination of Polycation/Polyanion Self-Assembly and Langmuir—Blodgett Transfer for the Construction of Superlattice Films // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 3773—3777.

12. Яценко А. М., Горин Д. А., Панкин К. Е. и др. Коэффициент переноса пленок Ленгмюра—Блоджетт как индикатор поверхности монокристаллического кремния, модифицированной полиионными слоями. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 6. С. 706—710.

13. Портнов С. А., Яценко А. М., Губский А. С. и др. Автоматизированная установка для получения наноразмерных покрытий методом полиионной сборки // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 5. С. 1—6.

14. Matsuzawa Y. Formation of hybrid floating films composed of hydrophobic guests and amphiphilic calix[4]resorcinarenes at the air/water interface // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. Vol. 247. P. 47—53.

15. Адамсон А. Физическая химия поверхностей // М.: Мир, 1979. 568 с.

16. Moreira W. C., Dutton P. J., Aroca R. Spectroscopic characterization and the effect of metal ions on Langmuir—Blodgett films of octasubstituted calix[4]resorcinarenes // Langmuir. 1995. Vol. 11. P. 3137—3144.

17. Neff P. A., Naji A., Ecker C. et. al. Electrical detection of self-assembled polyelectrolyte multilayers by a thin film resistor // Macromolecules. 2006. Vol. 39. N 2. P. 443—446.

УДК 535.372

Е. А. Вошинский¹, Ю. А. Вошинский¹,
В. С. Горелик¹, д-р физ.-мат. наук, зав.
лабораторией,
Л. И. Злобина¹, ст. науч. сотр.,
М. И. Самойлович², д-р физ.-мат. наук, проф.,
начальник лаборатории,
П. П. Свербиль¹, науч. сотр.

¹ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,

² ОАО ЦНИТИ "Техномаш", Москва

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ОПАЛОВ, ПРОПИТАННЫХ ЖИДКОСТЬЮ

Приведены результаты экспериментальных исследований спектров пропускания искусственных опалов, пропитанных этиловым спиртом, в видимой области спектра. В спектре пропускания таких опалов обнаружена узкая полоса с пропусканием менее 0,01 %. Предлагается использовать наблюдаемый эффект для создания узкополосных фильтров и селективных зеркал в лазерных резонаторах.

Ключевые слова: опал, спектр пропускания, запрещенная фотонная зона, отрицательный показатель преломления, селективный фильтр.

Введение

В оптике давно используются упорядоченные структуры, период которых сравним с длиной волны электромагнитного излучения (дифракционные решетки, интерференционные фильтры и многослойные диэлектрические зеркала). Как известно из физики твердого тела, при наличии периодичности в структуре материальной среды в энергетическом спектре возникают так называемые энергетические зоны. Наличие периодической структуры в веществе с периодом, близким к длине электромагнитной волны, приводит к формированию соответствующих разрешенных и запрещенных зон для фотонов. Возможность формирования фотонных зон в периодических структурах была впервые установлена в работе В. П. Быкова [1]. В дальнейшем особенности фотонных зон анализировались в работах Э. Яблоновича [2] и С. Джона [3].

Фотонными кристаллами принято называть слабопоглощающие структуры, обладающие двумя свойствами: периодической модуляцией коэффициента преломления с периодом, сравнимым с длиной световой волны, и наличием запрещенной фотонной зоны хотя бы для одного направления распространения света в кристалле. Второе свойство означает, что в некотором спектральном диапазоне свет любой поляризации не может войти в образец или выйти из него. По аналогии с электронной зонной структурой образование запре-

щенной зоны в спектре фотонов связано с брэгговской дифракцией световых волн на диэлектрической решетке. Наличие запрещенной зоны особенно важно для возможных применений фотонных кристаллов: в лазерах [4], системах оптической связи и передачи информации [5], в оптических компьютерах [6].

К настоящему времени разработана технология получения таких кристаллов с размерами глобул в диапазоне 200–1000 нм.

Особый интерес представляют трехмерные фотонные кристаллы, построенные из глобул (шаров) одинакового радиуса [7]. Такие структуры называют глобулярными фотонными кристаллами. Типичным примером глобулярного фотонного кристалла является синтетический опал, состоящий из сферических частиц аморфного SiO_2 , образующих гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Фотографии двух поверхностей опала, различающихся ориентацией, полученные с помощью электронного микроскопа, показаны на рис. 1.

Так как оптические свойства опала в видимой области в основном определяются интерференционными эффектами, сопровождающими дифракцию видимого света на трехмерной периодической решетке, они несут информацию о структурных особенностях образца. Видимый свет для опалов в зна-

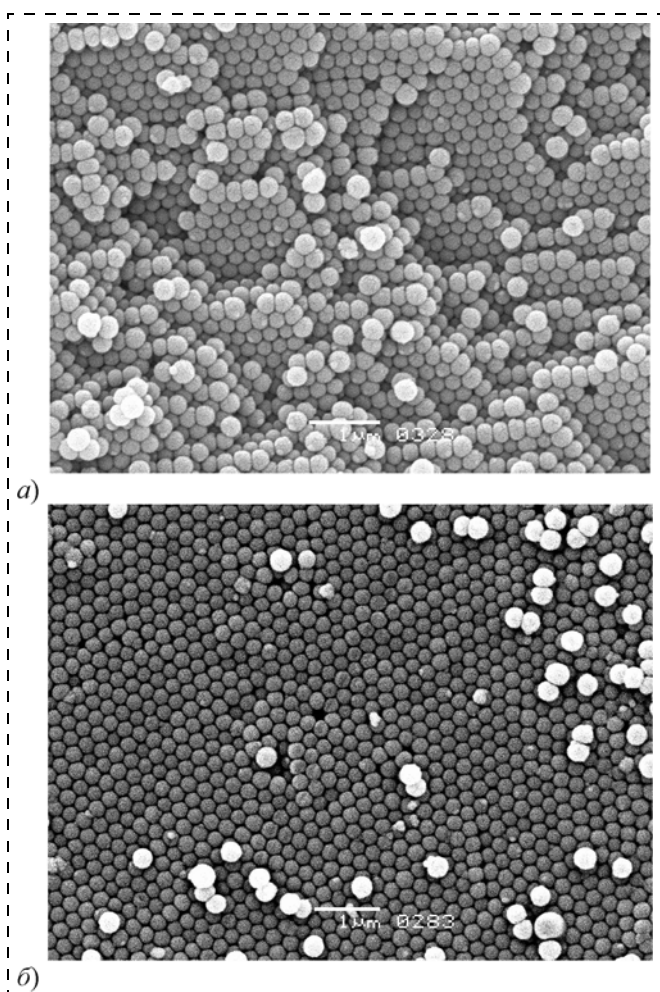


Рис. 1. Изображение двух поверхностей опала различной ориентации, полученное методом электронной микроскопии

чительной степени является аналогом рентгеновского излучения для обычных кристаллов [10].

В опалах на долю пор, образующихся между шарами, может приходиться до 26 % полного объема (при точечном контакте между шарами SiO_2). Это позволяет изменять показатель оптического контраста материала $\eta = n_v/n_s$ [8] путем введения различных наполнителей в поры (здесь n_v и n_s — объемные показатели преломления в порах и шарах соответственно). В данной работе ставилась задача исследования спектров пропускания опалов, заполненных этиловым спиртом, при различных диаметрах глобул.

Методика эксперимента

Анализ спектров пропускания образцов опала проводился на установке, блок-схема которой представлена на рис. 2.

В работе изучались образцы опалов, состоящие из монодисперсионных шарообразных частиц $\alpha\text{-SiO}_2$. Характерные размеры образцов составляли $1 \times 0,5 \times 0,5$ см. В качестве источника излучения 3 использовалась галогенная лампа накаливания мощностью 100 Вт. Излучение лампы фокусировалось в многожильное оптическое волокно. Световод выбирался экспериментально (по максимальной вводимой световой мощности) из трех типов: полиметилметакрилатовый, многожильный, одножильный. В столике, к которому подводилось волокно от галогенной лампы, было проделано отверстие так, чтобы оптическое излучение падало перпендикулярно поверхности опала. Прошедшее через образец излучение с помощью линз 2 фокусировалось на входное кварцевое волокно миниспектрометра FSD-8, управляемого компьютером. Измерения проводились в спектральном диапазоне 200–1000 нм с разрешением 1 нм.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

На рис. 3 приведен спектр излучения галогенной лампы накаливания мощностью 100 Вт.

Рис. 4–7 иллюстрируют спектры излучения этой лампы, прошедшего через образцы опалов, заполненных этиловым спиртом. На этих спектрах присутствуют характерные для фотонных кристаллов минимумы пропускания, положение которых изменяется в зависимости от параметров (толщины кристалла и диаметра глобул) анализируемого образца. В случае малой толщины образца (1 мм) полоса минимального пропускания проявляется в виде небольшого провала на

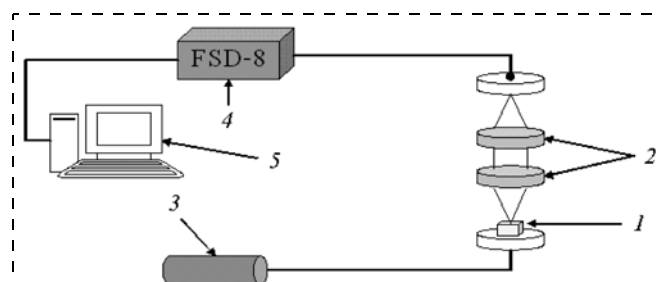


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения спектров пропускания: 1 — исследуемый образец; 2 — линзы; 3 — источник излучения; 4 — миниспектрометр FSD-8; 5 — компьютер

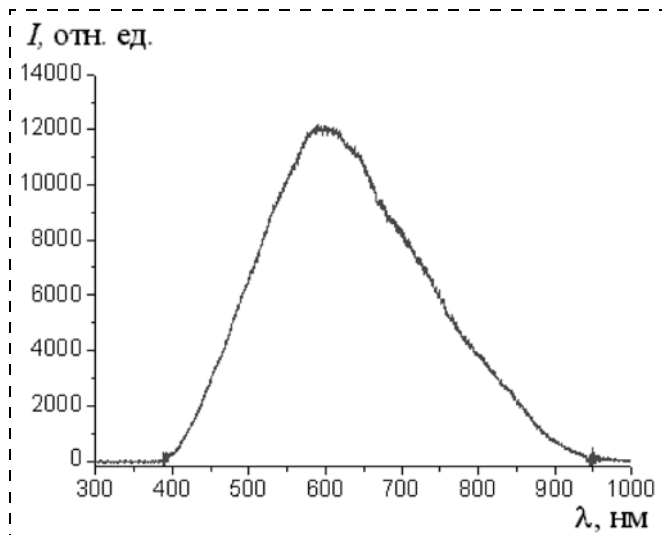


Рис. 3. Спектр излучения галогенной лампы накаливания

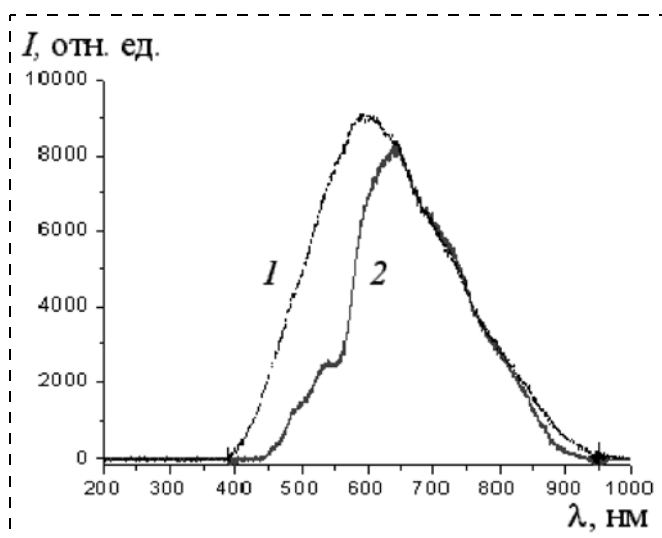


Рис. 4. Спектр излучения галогенной лампы, прошедшего через опал (кривая 2) толщиной 1 мм, пропитанный этиловым спиртом, в сравнении со спектром галогенной лампы (1)

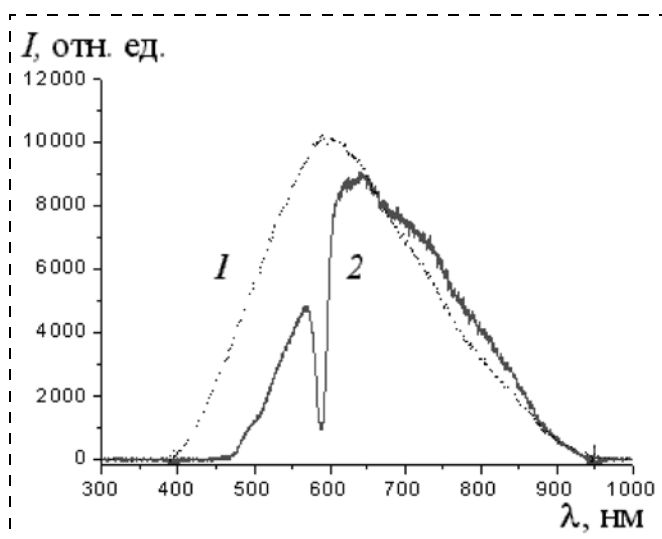


Рис. 5. Спектр излучения галогенной лампы, прошедшего через опал (кривая 2) толщиной 2 мм, пропитанный этиловым спиртом, в сравнении со спектром галогенной лампы (1)

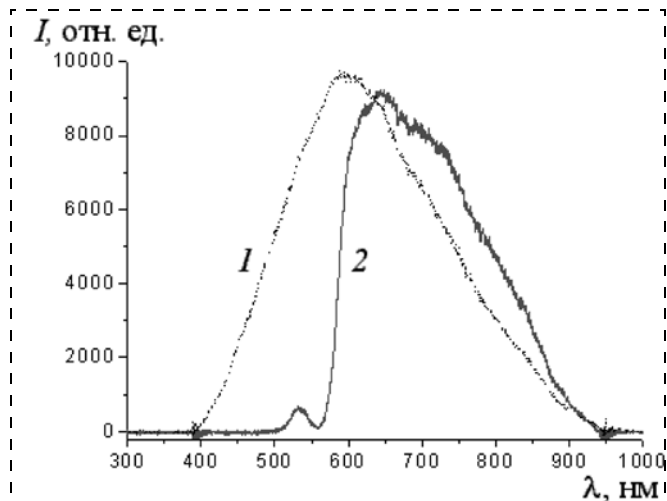


Рис. 6. Спектр излучения галогенной лампы, прошедшего через опал (кривая 2) толщиной 3 мм, пропитанный этиловым спиртом, в сравнении со спектром галогенной лампы (1)

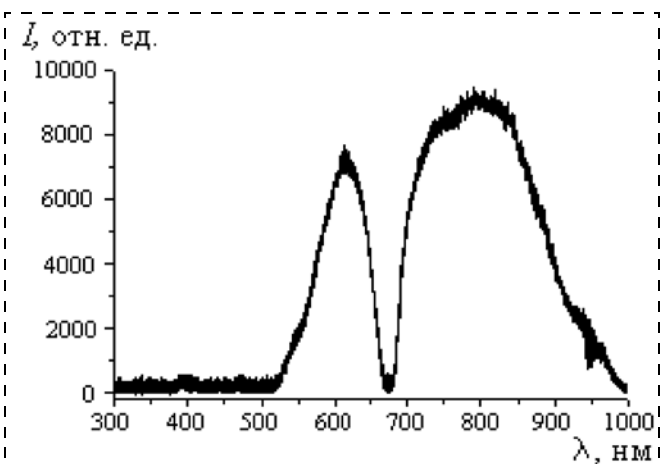


Рис. 7. Спектр излучения галогенной лампы, прошедшего через опал толщиной 4 мм, пропитанный этиловым спиртом

общей зависимости (см. рис. 4). При увеличении толщины кристалла минимум пропускания проявляется очень отчетливо (см. рис. 7).

Рис. 8, 9 иллюстрируют аналогичные спектры, полученные при освещении опалов излучением "белого" светодиода. Как видно на этих рисунках, в спектрах наблюдаются провалы интенсивности, аналогичные минимумам пропускания, присутствующим на рис. 4–7.

На рис. 10, 11 приведены нормированные спектры пропускания $T(\lambda)$ двух образцов: исходного опала (без наполнения) и опала, пропитанного этиловым спиртом. Диаметр глобул этих опалов равен 300 нм. При этом положения краев области минимального пропускания соответствуют: 549–573 нм в случае исходного опала и 544–581 нм в случае опала, заполненного этиловым спиртом. Отметим, что после заполнения опалов этиловым спиртом происходит заметное уширение области минимального пропускания. Это можно объяснить изменением контраста показателя преломления между кварцем и порами.

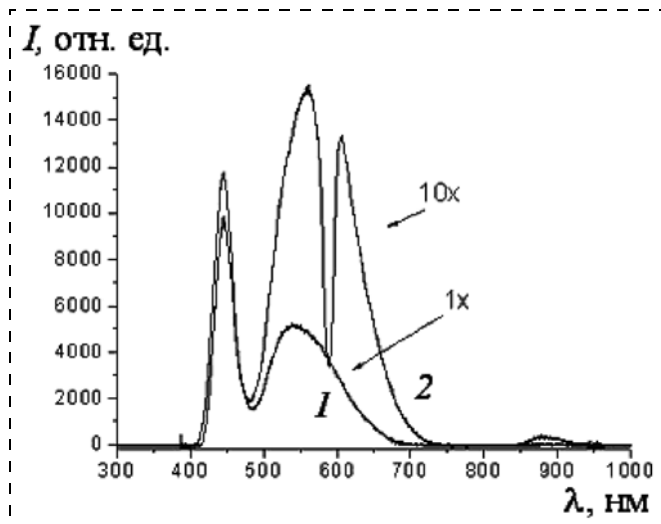


Рис. 8. Спектр свечения (2) опала толщиной 1 мм, пропитанного этиловым спиртом, при возбуждении излучением (I) светодиода белого цвета. Кривая 2 приведена с 10-кратным увеличением

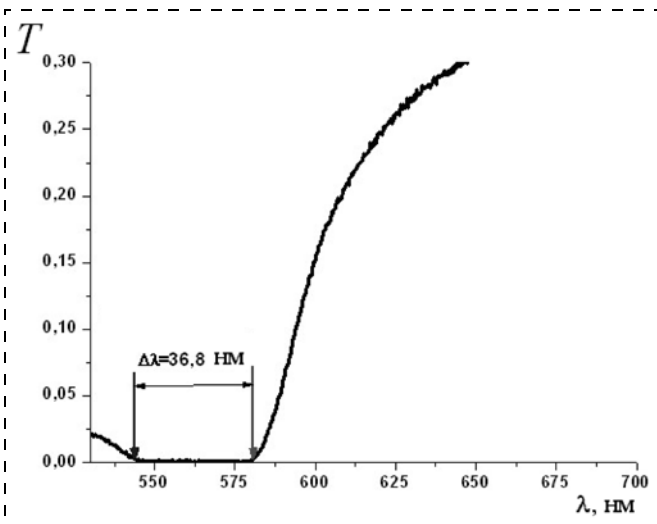


Рис. 11. Спектр пропускания опала, заполненного этиловым спиртом

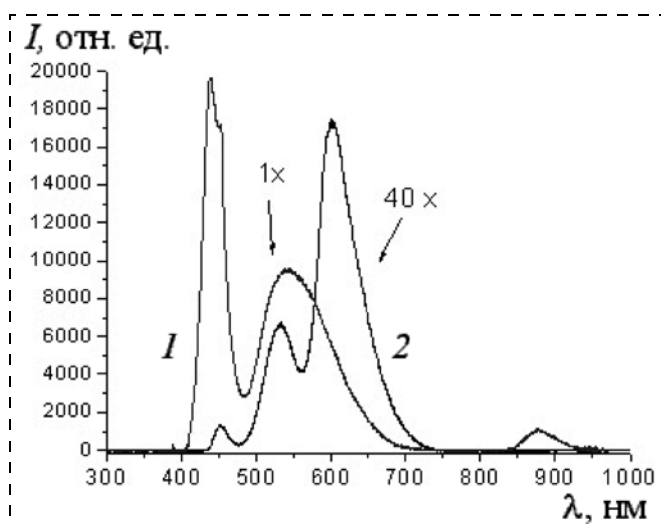


Рис. 9. Спектр свечения (2) опала толщиной 2 мм, пропитанного этиловым спиртом, при возбуждении излучением (I) светодиода белого цвета. Кривая 2 приведена с 40-кратным увеличением

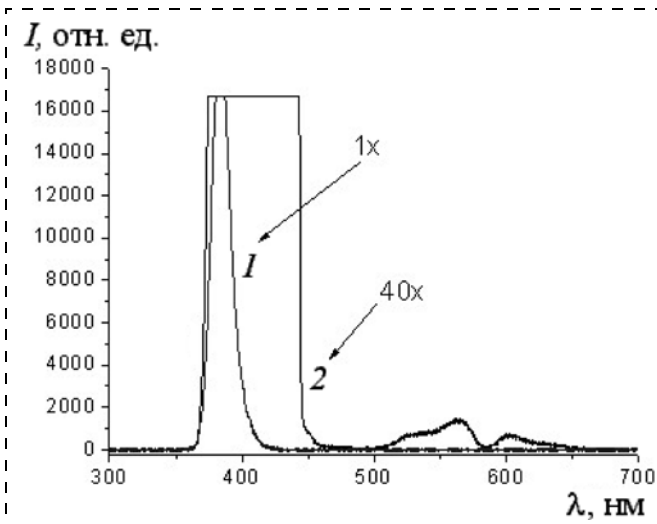


Рис. 12. Спектр свечения опала (2) толщиной 1 мм, пропитанного этиловым спиртом, при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 382 нм. Кривая 2 — тот же спектр с 40-кратным увеличением

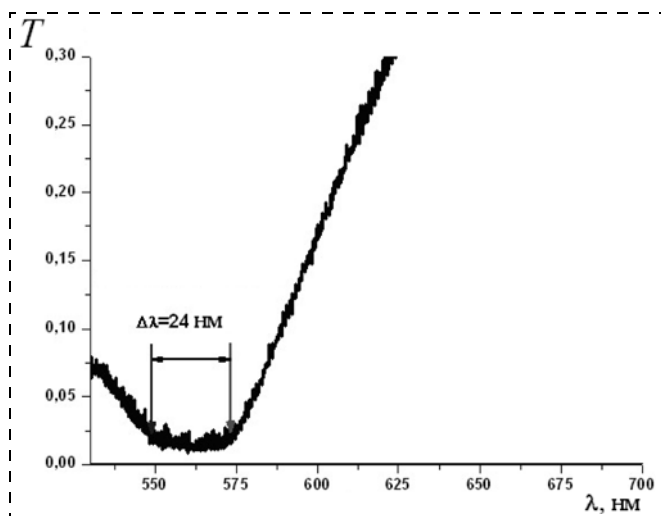


Рис. 10. Спектр пропускания исходного опала

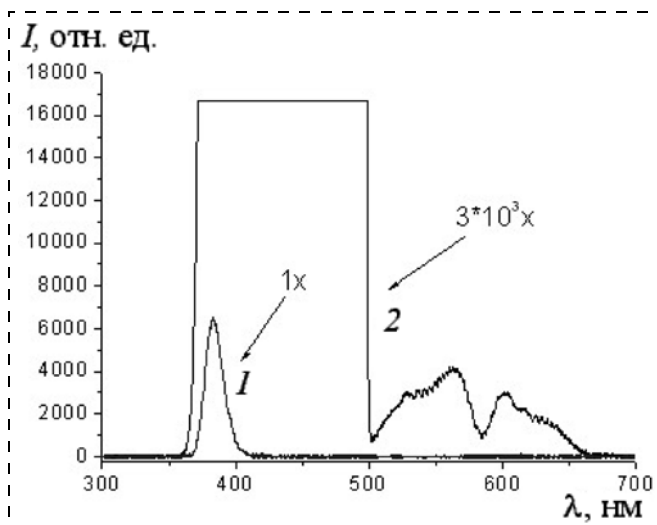


Рис. 13. Спектр свечения опала (2) толщиной 2 мм, пропитанного этиловым спиртом, при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 382 нм. Кривая 2 — тот же спектр с 3000-кратным увеличением

На рис. 12, 13 приводятся спектры свечения опалов, заполненных этиловым спиртом, возбуждаемые ультрафиолетовым светодиодом с длиной волны 382 нм. Как видно на этих рисунках, в спектрах свечения присутствуют отчетливые провалы интенсивности, коррелирующие с минимумами пропускания соответствующих опалов (см. рис. 4, 5).

Присутствие минимумов интенсивности в спектрах пропускания и свечения опалов можно объяснить как результат формирования стоп-зоны в исследуемых глобулярных фотонных кристаллах. Для количественного объяснения формы наблюдаемых спектров рассмотрим конкретную модель глобулярного фотонного кристалла в виде двухатомной цепочки (рис. 14).

Для такой цепочки имеем систему уравнений:

$$m_1 \ddot{U}_1(l) = f[U_2(l) - U_1(l)] + f[U_2(l-1) - U_1(l)]; \quad (1)$$

$$m_2 \ddot{U}_2(l) = f[U_1(l) - U_2(l)] + f[U_1(l+1) - U_2(l)]. \quad (2)$$

Здесь $U_1(l)$, $U_2(l)$ — смещения частиц в ячейке с номером l от положений равновесия; f — упругий коэффициент; m_1 , m_2 — массы колеблющихся частиц. Решение уравнений (1) и (2) ищем в виде плоских монокроматических волн:

$$U_1(l) = U_1 e^{i(kla - \omega t)} \text{ и } U_2(l) = U_2 e^{i(kla - \omega t)}, \quad (3)$$

где k — значение волнового вектора; a — период цепочки; ω — круговая частота колебаний.

Подставим выражения (3) в систему (1), (2). Решив ее, придем к уравнению

$$\omega^4 - \omega^2(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2) + \omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 0. \quad (4)$$

Здесь введены обозначения $\omega_{01}^2 = 2f/m_1$, $\omega_{02}^2 = 2f/m_2$.

Решение уравнения (4) дает две ветви $\omega(k)$, приведенные на рис. 15: $\omega_-(k)$ (кривая 1) и $\omega_+(k)$ (кривая 2):

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_{01}^2 \omega_{02}^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}{(\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)^2}} \right]. \quad (5)$$

Из (5) для $k = \pi/a$ (граница зоны Бриллюэна) получаем значения частот, соответствующие краям запрещенной фотонной зоны: $\omega_-(\pi/a) = \omega_{01}$ и $\omega_+(\pi/a) = \omega_{02}$ (здесь $a = 245$ нм). Величины ω_{01} и ω_{02} находятся из экспериментальных данных и соответствуют краям полосы отражения исходного опала (см. рис. 10).

Показатель преломления фотонного кристалла вычисляется по формуле

$$n = \frac{c_0 k(\omega)}{\omega}, \quad (6)$$

где c_0 — скорость света в вакууме; ω — круговая частота электромагнитной волны. Соответствующая зависимость изображена на рис. 16.

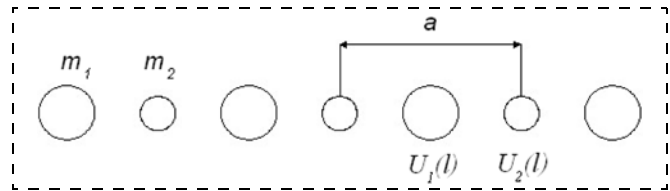


Рис. 14. Двухатомная цепочка:

m_1 , m_2 — массы частиц; a — период цепочки; $U_1(l)$, $U_2(l)$ — смещения частиц в ячейке с номером l от положений равновесия

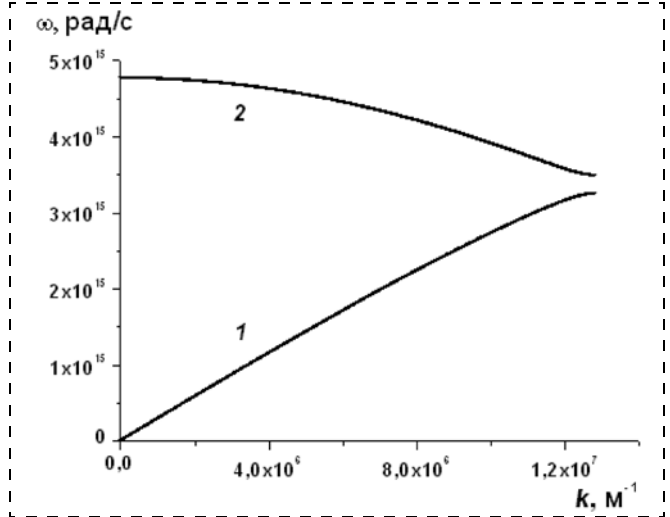


Рис. 15. Дисперсионные кривые фотонного кристалла.

Кривая 1 соответствует нижней фотонной ветви, кривая 2 — верхней фотонной ветви

На рис. 17 приведена зависимость групповой скорости электромагнитного излучения в фотонном кристалле от волнового вектора для обеих ветвей:

$$v = \frac{d\omega}{dk}. \quad (7)$$

Из рис. 17 следует, что групповая скорость электромагнитного излучения становится очень малой вблизи границы зоны Бриллюэна, а также в центре этой зоны.

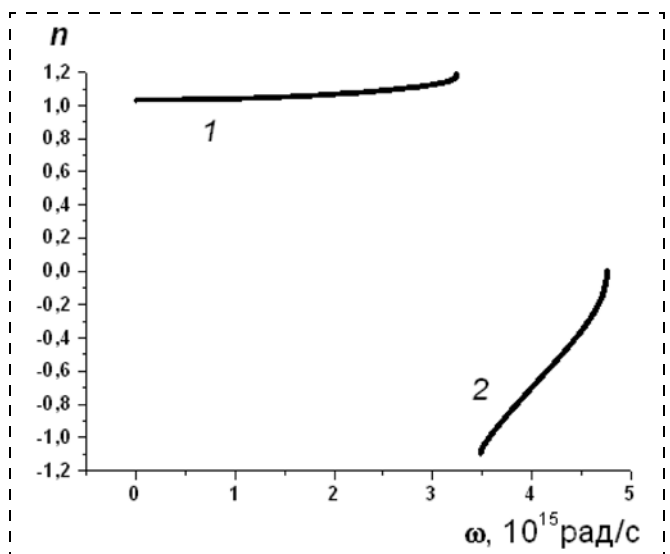


Рис. 16. Дисперсия показателя преломления в фотонном кристалле.

Кривая 1 соответствует нижней фотонной ветви, кривая 2 — верхней фотонной ветви (см. рис. 15)

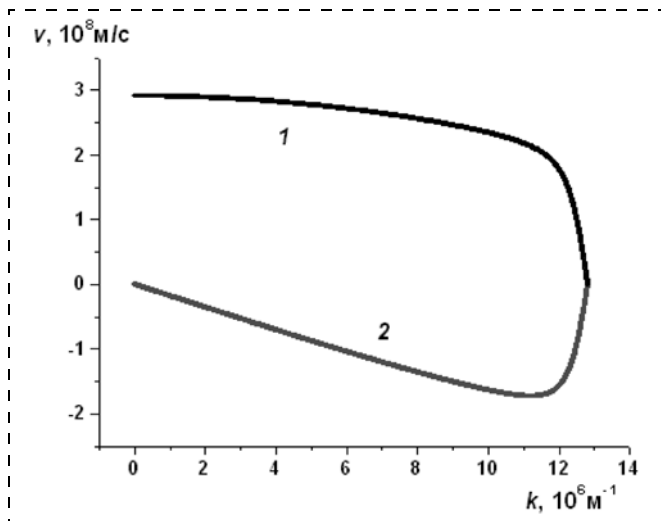


Рис. 17. Зависимость групповой скорости электромагнитного излучения в фотонном кристалле от волнового вектора. Кривая 1 соответствует нижней фотонной ветви; кривая 2 — верхней фотонной ветви (см. рис. 15)

Плотность фотонных состояний $\rho(\omega)$ обратно пропорциональна групповой скорости $v(\omega)$ электромагнитной волны:

$$\rho(\omega) \sim 1/v(\omega). \quad (8)$$

Заключение

В данной работе получены и исследованы спектры пропускания искусственных опалов с порами, заполненными спиртом и воздухом, при различных толщинах образцов и размерах глобул. При увеличении толщины фотонного кристалла в спектрах пропускания обнаруживается отчетливый минимум, положение которого соответствует спектральной области запрещенной фотонной зоны. При увеличении размеров глобул обнаруживается сдвиг минимума пропускания в длинноволновую область спектра (см. рис. 6 и 7).

Предложена теоретическая модель, позволяющая найти коэффициент пропускания, закон дисперсии, групповую скорость и плотность фотонных состояний для образцов опала в зависимости от размера глобул и типа вещества, заполняющего поры глобулярного фотонного кристалла. Расчеты показывают, что внутри запрещенной фотонной зоны коэффициент пропускания резко уменьшается, что подтверждается результатами выполненных экспериментов. При этом значение коэффициента пропускания составляет менее 0,01 %. Теория предсказывает, что при уменьшении контраста показателей преломления двух компонентов (аморфного кварца и наполнителя) ширина запрещенной зоны должна уменьшаться, т. е. спектральная полоса отражения света от фотонного кристалла должна сужаться.

Как видно на рис. 10, 11, вне запрещенной зоны наблюдается резкое возрастание коэффициента пропускания. Такие оптические свойства позволяют использовать искусственный опал в качестве узкополосного светофильтра или селективного диэлектрического зеркала в лазерных резонаторах.

Выполненные расчеты на основе предлагаемой теоретической модели зависимости показателя преломления фотонного кристалла от частоты показывают, что

существуют две ветви такой зависимости. Низкочастотная ветвь (кривая 1 на рис. 15) характеризуется положительным показателем преломления, значение которого возрастает при приближении частоты к низкочастотному краю запрещенной фотонной зоны. Высокочастотная ветвь (кривая 2 на рис. 15) характеризуется отрицательным показателем преломления, абсолютное значение которого уменьшается до нуля с увеличением частоты. При определенном значении частоты, соответствующем видимому диапазону ($\omega = 3,6 \cdot 10$ рад/с), показатель преломления $n = -1$. В этом случае при нормальном падении луча фотонный кристалл должен становиться совершенно прозрачным.

Если $|n| < 1$, то от поверхности фотонного кристалла должно наблюдаться полное внешнее отражение света.

Развитая модель одномерной цепочки, состоящей из атомов двух типов, позволяет получить вид основных оптических характеристик для опалов.

Заполнение опалов жидкими диэлектриками с показателем преломления, близким к показателю преломления аморфного кварца, обеспечивает высокую прозрачность соответствующих глобулярных фотонных кристаллов. Это открывает возможность использования их в качестве оптических элементов, в частности, в качестве известной "линзы Веселаго", представляющей собой плоскопараллельную пластину с отрицательным показателем преломления.

Таким образом, выполненные эксперименты с опалами, заполненными прозрачными жидкостями, и развитая теория, основанная на одномерной модели фотонного кристалла, открывают возможности для использования глобулярных фотонных кристаллов в качестве узкополосных светофильтров, селективных лазерных зеркал, широкополосных отражателей электромагнитного излучения и оптических элементов с отрицательным показателем преломления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 07-02-00106, 07-02-00127, 08-02-00114 и 08-02-90252.

Список литературы

1. Bykov V. P. Spontaneous emission in a periodic structure // Soviet Physics JETP. 1972. V. 35. P. 269—273.
2. Yablonovich E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059—2062.
3. John S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2486—2489.
4. Yamamoto Y., Slusher R. E. Optical processes in microcavities // Physics Today. 1993. V. 46. P. 66—73.
5. Fleming J. G., Lin Shawn-Yu. Three-dimensional photonic crystal with a stop band from 1,35 to 1,95 μm // Optics Lett. 1999. V. 24. P. 49—51.
6. Клини С. Я. Квантовая информация // УФН. 1999. Т. 169. С. 507—527.
7. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskii A. A., Prokofiev A. V., Samoilovich L. A., Samoilovich S. M., Vlasov Yu. A. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores — quantum confinement and photonic band gap effects // Nuovo Cimento. 1995. V. 17. P. 1349—1354.
8. Bush K., John S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 3896.
9. Горелик В. С. Оптические свойства глобулярных фотонных кристаллов // Необратимые процессы в природе и технике / Ред. А. Н. Морозов и В. С. Горелик. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2005. С. 283—307.
10. Богомолов В. Н., Прокофьев А. В., Шелых А. И. Оптико-структурный анализ фотонных кристаллов на основе опалов // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 648—650.

Т. Б. Теплова, канд. техн. наук,
Московский государственный горный
университет

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМЕТРОВОГО РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТВЕРДЫХ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Твердые хрупкие материалы и минералы (алмаз, лейкосапфир) применяются в микроэлектронике для изготовления подложек. Квазипластичное шлифование позволяет моделировать поверхность высокого качества с шероховатостью 1...10 нм без полирования. Акустические колебания, генерируемые заготовкой при обработке, могут использоваться для контроля процесса обработки и качества обработанной поверхности материалов электронной техники.

Ключевые слова: нанометровый рельеф, твердые хрупкие материалы, поверхность, шлифование.

Введение

Развитие производства продукции отечественной электронной промышленности обуславливает увеличение спроса на кристаллические твердые материалы. Высокие требования к обработанным поверхностям материалов для изготовления подложек продиктованы минимизацией располагающихся на поверхности микросхем. Одной из основных проблем получения высококачественных поверхностей является обеспечение поверхностной обработки без привнесения дефектов, обусловленных процессом хрупкого разрушения. Это особенно актуально для получения поверхности нанометрового рельефа, шероховатость которого (0,3...1,0 нм) соизмерима с параметрами кристаллической решетки обрабатываемого материала. Традиционным способом обработки твердых хрупких материалов и кристаллов является механическое шлифование свободным и связанным абразивом. После такой обработки получается поверхность с шероховатостью около 200 нм и нарушенным подповерхностным слоем. Для достижения необходимой шероховатости заготовка полируется в агрессивных средах.

Поверхностная обработка твердых хрупких материалов в режиме квазипластичности

Перспективным способом механической обработки твердых кристаллических материалов и минералов является шлифование в режиме квазипластичности [1]. Данная технология основана на обеспечении при подаче инструмента механического воздействия на обрабатываемую поверхность материала, составляющую доли микрометра [2]. При снижении интенсивности механического воздействия в по-

верхностном слое твердых минералов наблюдалось снижение доли хрупкого разрушения [3]. Режим квазипластичной поверхностной обработки хрупких минералов можно обеспечить при специальном подборе таких параметров, как усилие прижима и скорости движения инструмента параллельно поверхности кристалла, подвергаемой механическому воздействию. При определенных значениях контактных напряжений возникает напряженно-деформируемое состояние в поверхностном слое, которое отличается от энергии, необходимой для хрупкого разрушения. Значение энергии квазипластичного разрушения должно лежать в диапазоне энергий, превышающих упругую энергию, соответствующую пределу Пайерлса, с одной стороны, и быть меньше упругой энергии, соответствующей напряжениям хрупкого разрушения, с другой стороны [4]. Преобладающим механизмом поверхностной обработки становится не хрупкое разрушение, а квазипластическое течение.

Рассмотрим физическую сущность процессов, происходящих при соприкосновении движущихся поверхностей обрабатываемого материала и шлифовального круга. Поверхности не являются идеально гладкими и плоскими, а имеют микронеровности. Конечной целью шлифования является уменьшение микронеровностей обрабатываемого материала до заданного значения. Если твердость обрабатываемого материала соизмерима с твердостью абразива шлифовального круга, то первоначально, при малом усилии прижима, площадь контакта может быть очень мала. При относительном сдвиге осуществляется не только скольжение по контактным площадкам, но и упругое деформирование выступов обрабатываемой поверхности и шлифовального круга. При движении шлифовального круга относительно обрабатываемой поверхности выступ шлифовального круга начинает взаимодействовать с выступом на обрабатываемой поверхности. Поскольку ширина выступов мала (микрометрового уровня), в пределах микросмещений основную роль играет упругое сопротивление. Затем выступ шлифовального круга переместится за выступ на обрабатываемой поверхности, причем оба они сплющиваются в результате хрупкого разрушения или пластической деформации. Площадь контакта обрабатываемой поверхности с шлифовальным кругом увеличивается, и аналогичные взаимодействия происходят с другими более мелкими микровыступами, не задействованными на начальном этапе. Во время упругого взаимодействия выступов, согласно релаксационной модели мезомеханики, любая точка в деформируемом твердом теле испытывает сдвиг [5]. В точке соприкосновения выступов шлифовального круга и обрабатываемой поверхности кристаллического минерала происходит локальная потеря сдвиговой устойчивости кристаллической решетки. Происходит движение дефектов в кристалле, в результате которого первоначальный концентратор напряжений релаксирует, и распределение напряжений в кристалле становится более однородным. Исходный высокопрочный кристалл в ходе квазипластической деформации наполняется дефектами структуры, кристалл снижает свою прочность, но сохраняет свою сплошность. Подповерхностный слой кристалла можно рассматривать как подложку по-

верхностного слоя, который имеет более высокую концентрацию дефектов, а следовательно, и возможность проявления пластических свойств. В процессе механического воздействия, когда поток поверхностных дефектов распространяется от первичного концентратора напряжений вглубь кристалла, подложка деформируется упруго и тормозит развитие потока поверхностных дефектов [6]. В результате наибольшее развитие и распространение дефектов при воздействии на поверхностный слой кристалла ритмичного знакопеременного механического поля происходит в поверхностном слое кристалла в направлении максимальных касательных напряжений.

В процессе шлифования поверхности обрабатываемый материал нагревается, значение теплового расширения может стать соизмеримым со значением подачи инструмента и будет недостаточно скомпенсировано жесткостью системы. Кроме того, в материале возникают термоупругие напряжения, которые способствуют распространению дефектов и возможному разрушению материала. Эмпирический поиск рациональных режимов, как правило, сопровождается большими затратами времени и опытных образцов дорогостоящих материалов. Зная распределения температуры образца при обработке и зависимость теплового расширения материала обрабатываемого образца от температуры, можно определить интегральное тепловое расширение образца, сопоставить его с деформацией упругой обрабатывающей системы и регулировать усилие прижима таким образом, чтобы предотвратить скол образца. При рассмотрении тепловых процессов, сопровождающих обработку в режиме квазипластичности, можно выделить тепловые критериальные зависимости, определяющие условия, при которых процесс обработки не будет переходить из области квазипластичного резания в область хрупкого разрушения.

Критерий хрупкого термического разрушения характеризует устойчивость минерала к хрупкому термическому разрушению. Возникающие в процессе обработки минерала напряжения под действием нормальной составляющей силы прижима $\sigma_{пр}$ (Па) не должны превосходить предел прочности минерала на сдвиг $\tau_{сд}$:

$$\sigma_{пр} = \frac{E\beta_0}{2(1-\mu)} \left[\Delta T + \frac{k\Delta T^2}{2} \right] < \tau_{сд}, \quad (1)$$

где β — коэффициент линейного теплового расширения материала образца, K^{-1} ; μ — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга, Па; $\Delta T = T - T_0$, T — температура образца, К; T_0 — температура среды, К; β_0 — коэффициент линейного теплового расширения при 20 °С. Здесь учитывается, что коэффициент линейного теплового расширения зависит от температуры. В первом приближении $\beta = \beta_0(1 + k\Delta T)$.

Критерий хрупкого термического разрушения для монокристаллов имеет вид:

$$k_{х.т.р.м} = \frac{E\beta_0}{2(1-\mu)\tau_{сд}} \left[\Delta T + \frac{k\Delta T^2}{2} \right] < 1. \quad (2)$$

Для поликристаллов термическое разрушение происходит за счет разницы между коэффициентами теплового расширения соседних микрокристаллов β_1 и β_2 . Тогда **критерий термического разрушения поликристаллов** будет иметь вид:

$$k_{х.т.р.м} = \frac{E_1 E_2 \left[(\beta_2 - \beta_1) \Delta T + \frac{\beta_2 k_2 - \beta_1 k_1}{2} \Delta T^2 \right]}{(E_1 + E_2) \tau_{сд}} < 1, \quad (3)$$

где E_1 и E_2 , k_1 и k_2 — модули Юнга и коэффициенты температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения соседних микрокристаллов.

Следующим критерием, характеризующим тепловое воздействие на обрабатываемый минерал при поверхностной обработке в режиме квазипластичности, является **критерий сохранения формы** k_{ϕ} .

В процессе обработки распределение теплоты по обрабатываемому минералу происходит неравномерно. Благодаря внешнему охлаждению при обработке, основному нагреву подвергается центральная часть поверхностного слоя, непосредственно находящаяся в зоне обработки (рис. 1). Усилие прижима F_H и значение съема будут максимальными именно в центре образца. Толщина образца в центральной части при последующем охлаждении до исходной температуры уменьшается на значение Δh , м; $\Delta h = \Delta T_{ср} \beta h_0$, $\Delta h < \delta$, где δ — значение подачи инструмента, м; h_0 — начальная толщина образца, м; $\Delta T_{ср}$ — разница между средней интегральной температурой образца в процессе обработки и температурой окружающей среды, К.

Для получения обрабатываемой поверхности с заданной плоскостностью коэффициент формы k_{ϕ} , должен иметь вид:

$$k_{\phi} = \frac{\Delta T_{ср} \beta h_0}{\delta} \approx 1. \quad (4)$$

При соответствующем подборе режимов обработки, руководствуясь приведенными выше критериями хрупкого термического разрушения, можно обрабатывать минерал так, чтобы устранить негативное влияние теплового расширения минерала при поверхностной обработке.

Кроме температурных факторов на получение поверхности высокого качества нанометрового микро-рельефа в процессе квазипластичной обработки влияют коэффициент упругости минерала, изменение упругих

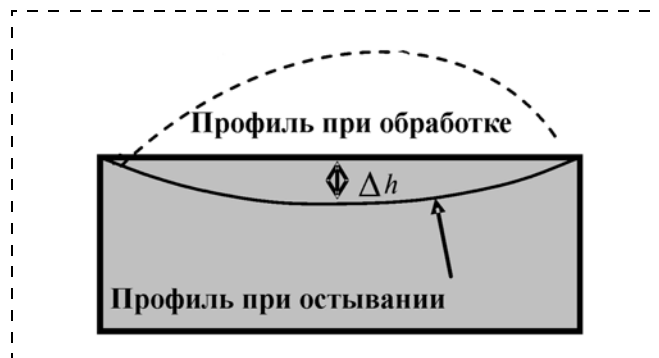


Рис. 1. Форма обрабатываемого минерала при обработке

свойств обрабатываемой поверхности при изменении кристаллографических направлений в обрабатываемом монокристалле или поликристаллическом минерале и коэффициент упругости обрабатывающей системы.

При рассмотрении критерия хрупкого термического разрушения для выбора рациональных режимов квазипластичной обработки можно выделить ряд факторов, присущих обрабатываемому минералу, имеющих табличное значение, которые могут определяться до процесса обработки.

При обозначении из формулы (2)

$$\frac{E\beta_0}{2(1-\mu)} = A; \frac{E\beta_0 k}{4(1-\mu)} = B \quad (5)$$

условие получения бездефектной поверхности при квазипластичной обработке можно представить в виде:

$$A\Delta T + B\Delta T^2 = \sigma_{\text{пр}} \leq \tau_{\text{сд}} \quad (6)$$

Критерий хрупкого термического разрушения для монокристаллов будет иметь вид:

$$\frac{A\Delta T + B\Delta T^2}{\tau_{\text{сд}}} \leq 1. \quad (7)$$

Для разных минералов можно создать классификатор температурных областей применения режимов обработки, при которых не будет происходить разрушение минералов.

Аналогичные преобразования можно сделать для критерия термического хрупкого разрушения поликристаллических минералов (3):

$$\frac{E_1 E_2 (\beta_2 - \beta_1) \Delta T}{E_1 + E_2} = A; \frac{E_1 E_2 (\beta_2 k_2 - \beta_1 k_1) \Delta T^2}{E_1 + E_2} = B. \quad (8)$$

При поверхностной обработке материала необходимо выбирать режимы обработки таким образом, чтобы температура в зоне обработки не превышала полученное в результате вычислений значение предельной температуры. Из приведенных зависимостей можно определить допустимые области изменения температуры при обработке в режиме квазипластичности для различных материалов. При выборе рациональных режимов поверхностной обработки в режиме квазипластичности возможно получение обработанных поверхностей с нанометровой шероховатостью без макроскопических дефектов. Фотографии обработанных поверхностей алмаза и лейкосапфира приведены на рис. 2.

Серийное изготовление изделий из твердых минералов со стабильно повторяющимися выходными параметрами требует автоматизации процесса формирования поверхности на основе постоянного диагностирования. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали, что наиболее существенное влияние на процесс поверхностной обработки в режиме квазипластичности оказывают контактные напряжения,

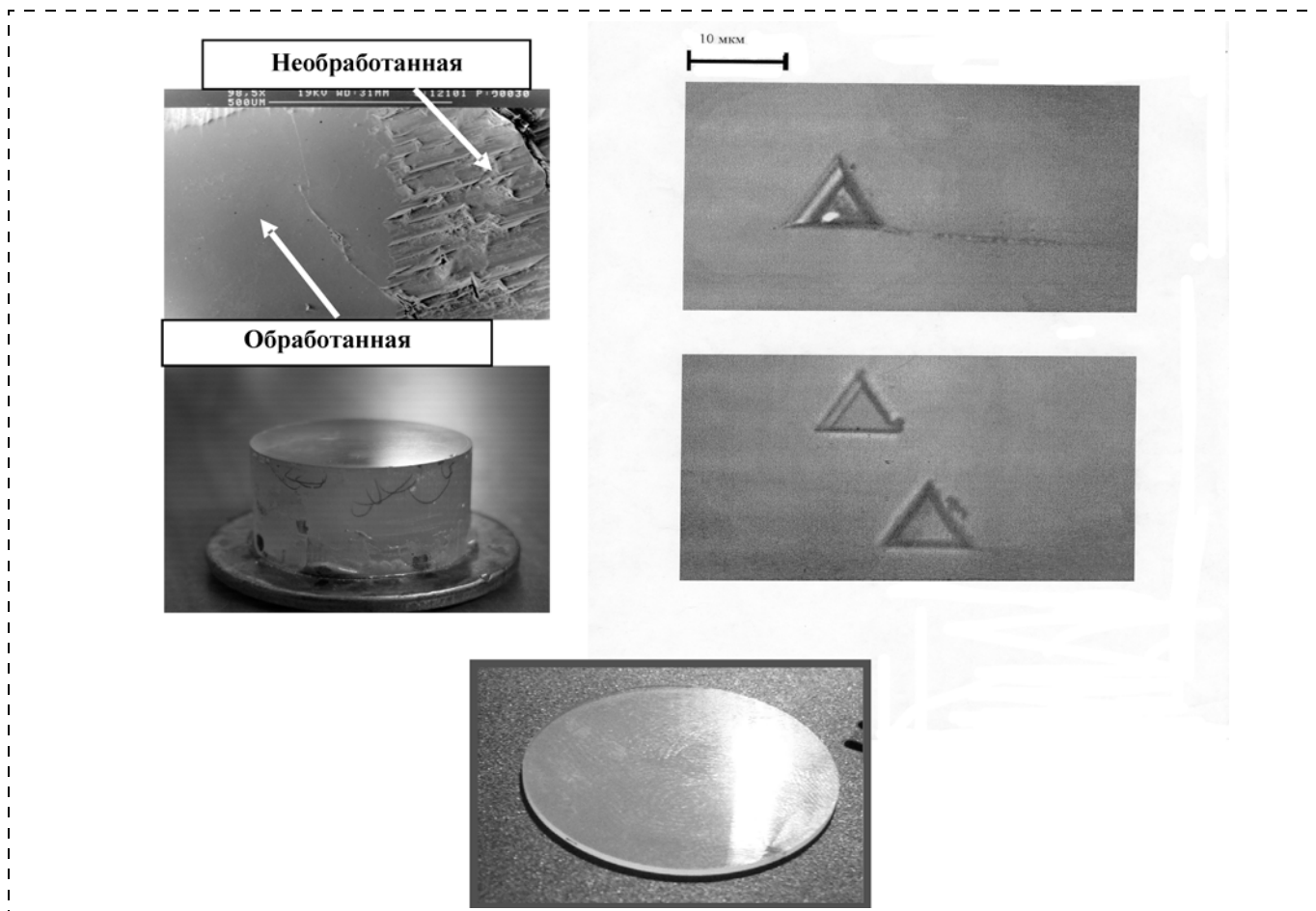


Рис. 2. Обработанные поверхности алмаза и лейкосапфира

характеризуемые усилиями прижима обрабатывающего инструмента, которые зависят от температуры в зоне контакта и анизотропии материала.

Для постоянного контроля качества обрабатываемой поверхности в процессе квазипластичной обработки можно использовать акустический сигнал, генерируемый заготовкой [7]. Амплитуда сигнала позволяет контролировать усилие прижима. Частота сигнала, согласно принятой теоретической модели, характеризует размер снимаемых частиц поверхностного слоя.

При поверхностной обработке анизотропных твердых материалов собственные частоты колебаний частиц поверхностного слоя зависят от кристаллографических направлений обрабатываемой поверхности. Диапазон генерируемых частот, наиболее характерных для обрабатываемого материала, позволяет оценить упругие свойства материала в направлении поверхностной обработки ("твердое" или "мягкое" направление). Частотный контроль проводится путем анализа осциллограмм за вычетом собственных колебаний системы, выходящих за пределы собственных колебаний элементов поверхностного слоя. Для идентификации автоколебаний, генерируемых заготовкой твердого хрупкого материала при обработке, необходимо учесть технические "шумы", не относящиеся к процессу поверхностной обработки. На основании изменения параметров акустического сигнала, генерируемого заготовкой при поверхностной обработке, возможно изменение режимов обработки для ведения процесса в квазипластичной области.

Для осуществления процесса обработки в режиме квазипластичности после достижения полного кон-

такта заготовки с шлифовальным кругом контактные напряжения поддерживаются постоянными в заданных пределах в зависимости от свойств материала (коэффициента упругости, коэффициента Пуассона, коэффициента теплопроводности), условий отвода теплоты, типа станка, жесткости системы "инструмент—заготовка". При обработке анизотропных материалов контактные напряжения поддерживаются постоянными для каждого направления ("твердого" и "мягкого"). Поверхность нанометрового рельефа без внесенных процессом обработки дефектов можно получить, если при поверхностной обработке в каждом кристаллографическом направлении применять соответствующие режимы обработки. При изменении направления управления значениями контактных напряжений можно осуществлять в соответствии с изменением частоты акустического сигнала, генерируемого заготовкой при поверхностной обработке. Как только в процессе обработки происходит падение частоты акустического сигнала, генерируемого заготовкой, необходимо осуществлять управляющее воздействие по снижению усилия прижима. Увеличение частоты акустического сигнала, генерируемого в процессе шлифования обрабатываемым материалом, после дополнительной тарировки по размеру заданной шероховатости в соответствии с техническими возможностями оборудования, может служить знаком к окончанию процесса шлифования при достижении заданной шероховатости обрабатываемой поверхности. Увеличение врезной подачи, увеличивающей силу трения и, как следствие, вызывающей повышение температуры в зоне резания, находит отражение в осциллограммах

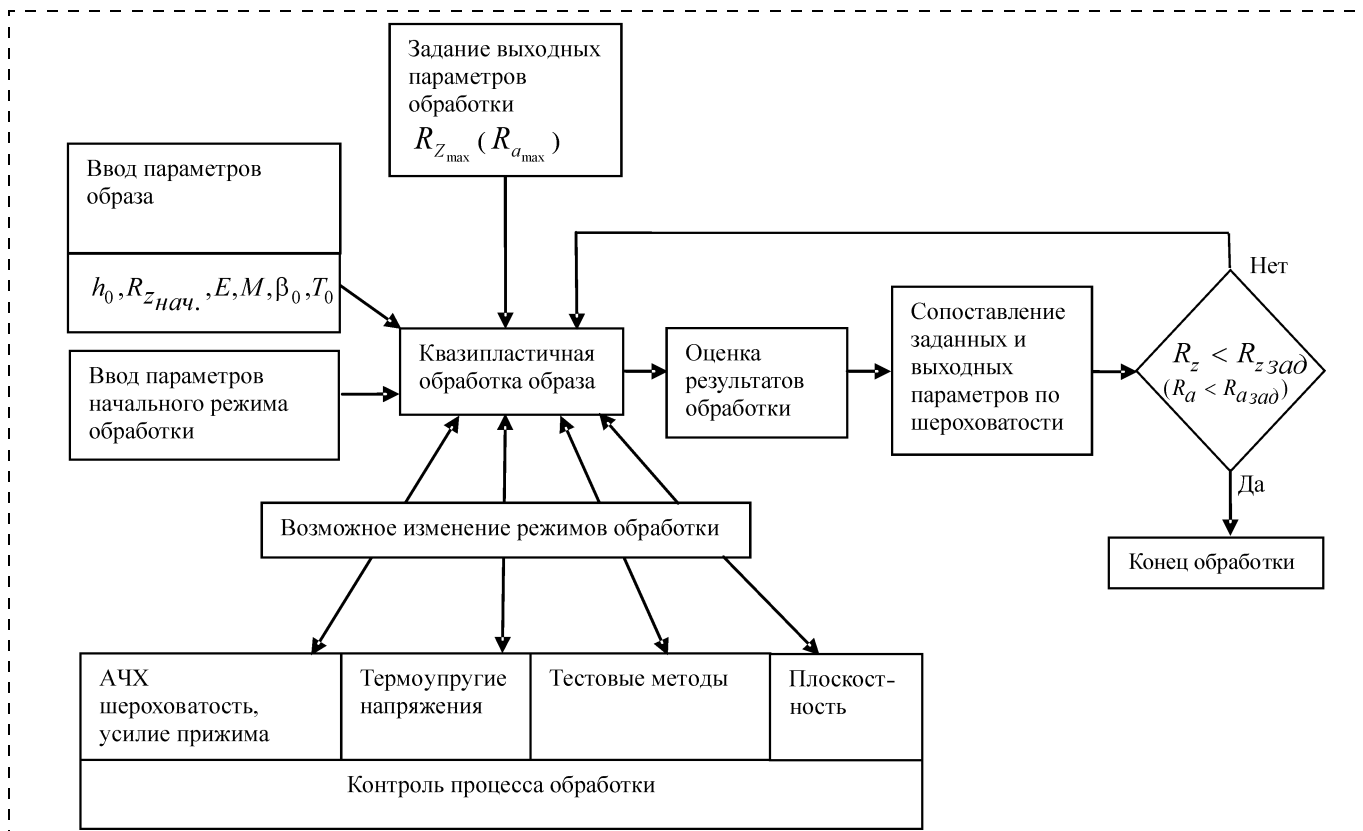


Рис. 3. Концептуальная модель квазипластичной поверхностной обработки твердых материалов

процесса. Методом осциллографического контроля можно воспользоваться для автоматизации поверхностной обработки твердых хрупких материалов с получением нанометрового рельефа поверхности стабильно воспроизводимых результатов.

Анализ температурного и частотного параметров, связанных между собой, позволит принимать адаптивные действия по смене режимов обработки, препятствующие хрупкому разрушению обрабатываемого материала. С использованием температурного и частотного параметров в качестве управляющих параметров для автоматизации процесса квазипластичной поверхностной обработки разработана концептуальная модель процесса механической обработки поверхности твердых материалов в режиме квазипластичности (рис. 3).

Выводы

Поверхностная обработка твердых хрупких материалов в режиме квазипластичности актуальна для получения поверхностей материалов электронной техники с нанометровым рельефом на этапе алмазного шлифования без дефектов, привнесенных процессом обработки. При автоматизации процесса обработки возможно серийное производство изделий для микроэлектроники со стабильно повторяющимися выходными параметрами. Применение осциллографического контроля в процессе обработки позволяет

увеличить выход годной продукции и выявлять дефектные изделия на этапе шлифования. Получение нанометровой шероховатости поверхности (2... 10 нм) на этапе алмазного шлифования позволяет сократить время полирования в агрессивных средах, а иногда отказаться от этапа полирования.

Список литературы

1. Теплова Т. Б. Перспективы технологии размерно-регулируемой обработки твердых высокопрочных минералов // ГИАБ. 2005. № 1. С. 90—94.
2. Bifano T. G., Blake P., Dow T. A., Scattergood R. O. Precision Machining of Ceramic Materials // Proc. of the Intersociety Symposium on the Machining of Ceramic Materials and Components. R. E. Parks. K. Subramanian K. Ball eds Am Cer. Soc., ASME Abras. End. Soc. April. 1987. P. 99—120. (Updated and Reprinted in American Ceramic Society Bulletin. June. 1988. Vol. 67. N 6. P. 1038—1044.
3. Копышин А. С., Сильченко О. Б., Сноу Б. Д. Способ микрошлифования твердоструктурных материалов и устройство для его реализации. Патент РФ № 2165837 от 27.04.2001.
4. Теплова Т. Б. Исследование возможности обработки материалов электронной техники в режиме квазипластичности для совершенствования качества обрабатываемой поверхности // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 2. С. 45—47.
5. Панин В. Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел // Изв. вузов. Физика. 1998. Т. 41. № 1. С. 7—34.
6. Панин В. Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации // Физ. Мезомеханика. 2001. Т. 4. № 3. С. 5—22.
7. Теплова Т. Б. Частотные характеристики минералов при поверхностном разрушении под воздействием периодического механического поля // ГИАБ. 2007. № 4. С. 370—373.

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

УДК 662.1: 621.35

В. В. Просянюк*, канд. техн. наук, руководитель отдела,
Г. И. Сигейкин**, д-р хим. наук, директор,
И. С. Суворов*, канд. техн. наук, вед. научн. сотр.,
Г. М. Колединский*, канд. физ.-мат. наук, зам. руководителя отдела
* ФГУП "ФНЦП "НИИ прикладной химии"
** Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН

МИНИАТЮРНЫЕ РЕЗЕРВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Для перспективной спецтехники необходимы миниатюрные резервные источники тока с высокими удельными плотностями энергии. Наиболее перспективны для миниатюризации батареи высокотемпературных гальванических элементов, электроды которых выполнены из разнородных малогазовых энергетических конденсированных систем. Их удельные характеристики могут быть существенно улучшены применением активных материалов с нанометровыми размерами частиц.

Ключевые слова: прямое преобразование химической энергии в электрическую, высокотемпературный гальванический элемент, безгазовое горение, наноструктурированный электролитный материал.

Интеграция достижений в области электроники, механики, информатики, измерительной техники, объединенных тенденцией к микроминиатюризации, а также исследования в нанотехнологии обусловили развитие микросистемной техники. Это приведет к переходу от ваттных мощностей потребляемой энергии к милливаттным [1—2] и потребует создания миниатюрных источников тока, удельная плотность энергии которых на порядок больше, чем у существующих. К миниатюрным резервным источникам питания для спецтехники сегодня предъявляют следующие основные требования:

- минимально возможные массогабаритные характеристики;
- максимально возможное разнообразие конфигурации;
- время активации не более 0,1 с;
- максимальная удельная мощность или энергия;
- время хранения в режиме ожидания более 20 лет.

Указанным требованиям соответствуют только резервные химические источники тока (ХИТ), анализ технических характеристик которых показывает, что для миниатюризации наиболее перспективен новый

класс тепловых ХИТ — батареи высокотемпературных гальванических элементов (ВГЭ), электроды которых выполнены из разнородных безгазовых энергетических конденсированных систем (ЭКС) и контактируют между собой через сепаратор (электролит), как во всех ХИТ, или непосредственно. Они имеют самые высокие показатели по удельной мощности, их объем может быть менее 1 см^3 [3]. Особенность ВГЭ в том, что его быстродействие (время выхода на режим), надежность функционирования и выходные параметры зависят от вероятности инициирования и особенностей протекания экзотермических процессов в электродах и между электродами. Для них характерны универсальность задействия (электрическим, механическим, тепловым импульсами), малое время активации, простота конструкции, высокая надежность работы и дешевизна. Они работоспособны в любой пространственной ориентации при воздействии механических и иных нагрузок в температурном диапазоне $\pm 60^\circ\text{C}$, не требуют регламентных проверок и обслуживания в течение всего гарантийного срока не менее 20 лет и могут использовать все достижения нанотехнологий [4].

Применение в качестве электролита солей, являющихся диэлектриками, обеспечивает термодинамическую устойчивость электрохимических систем в герметичных условиях (отсутствие саморазряда) и длительный гарантийный срок изделий. Высокая чувствительность электродов к инициирующему импульсу гарантирует надежность задействия и стабильность характеристик. Высокая температура в зоне реакций, применение активных электродных материалов (электрохимических систем) позволяют получить необходимые рабочие напряжения и плотности тока, а толщина гальванических элементов $< 0,5 \text{ мм}$ обеспечивает миниатюрность батарей с высокими удельными (объемными и массовыми) характеристиками.

Анализ причин возникновения ЭДС при протекании экзотермических реакций [5–6] позволил установить, что необходимым условием функционирования ВГЭ (генерирования тока) является образование первичного высокотемпературного источника тока, т. е. *продукты реакции* многослойных композиций должны выполнять функции электродов и электролита. Разность потенциалов в этом случае возникает при контакте проводников первого и второго рода. Скорость обратимого переноса зарядов определяет время достижения равновесного значения потенциалов и их устойчивость по отношению к внешним воздействиям. Взаимодействие продуктов реакции электродов с расплавленным электролитом протекает энергично, поэтому их поляризация с плотностями тока до 10 А/см^2 сопряжена в основном только с концентрационными затруднениями.

Если в качестве анодных материалов в тепловых источниках тока обычно применяют *чистые металлы* — кальций, литий, двойные и многокомпонентные сплавы и композиционные материалы на их основе [3], то аноды ВГЭ содержат избыточное количество металла в виде тонкодисперсного порошка и окислитель. Металлические горючие должны обеспечивать устойчивое протекание экзотермических реакций при температуре от -60 до $+60^\circ\text{C}$ в тонких электродах (до $0,5 \text{ мм}$) *между металлическими токоотводами*. Наибольший интерес в качестве горючих представляют металлы IV группы. Окислители в катодных материа-

лах содержатся в избытке, они должны обладать высоким положительным потенциалом, коррозионной стойкостью и термической устойчивостью по отношению к расплавленным электролитам, малыми электродной поляризацией и омическим сопротивлением, низкой растворимостью в электролите, а также доступностью и дешевизной. Этим требованиям соответствуют оксиды, сульфиды и галогениды металлов. Отработана безопасная и высокопроизводительная технология формирования тонких электродов из ЭКС.

Для ионного контакта между электродами необходим проводник второго рода — расплавленные соли, стекла, твердые электролиты и т. п. с высокой ионной проводимостью, низким давлением паров и малой коррозионной активностью по отношению к электродам и конструкционным элементам при высокой рабочей температуре. Требуется максимально легкоплавкий электролит с высокими значениями электропроводности, напряжения электролитического разложения, химической и термической устойчивостью при хранении в контакте с восстановителем и окислителем, он должен быть недорогим и недефицитным. Этим условиям соответствуют соли галогеноводородных кислот. Соли, горючие и окислители, используемые для изготовления тонких электродных и других элементов ВГЭ методом вакуумного осаждения водной взвеси компонентов, должны быть нерастворимы в воде (инертны) и не гигроскопичны. Наибольшую проводимость в расплавленном состоянии имеют фториды лития и щелочно-земельных металлов, мало растворимые в воде. Поэтому их применяют для формирования электролитных элементов (обычно в виде легкоплавких эвтектик). Для исключения возможности вытекания расплавов при перегрузках в электролит вводят загустители (связки). Эту роль может выполнять асбест с добавкой порошков тугоплавких неорганических соединений.

Для генерирования электрического тока необходимо протекание экзотермических реакций в оптимальном режиме. Недостаток теплоты увеличивает сопротивление электролитного материала и внутреннее сопротивление, а избыток приводит к тепловому разрушению металлических токоотводов, вытеканию расплава (электролит, продукты реакции и т. д.), самопроизвольному замыканию и другим проявлениям неустойчивости электрических характеристик. Важной особенностью ВГЭ является то, что их электродные материалы с момента начала работы (генерирования тока) являются *продуктами реакции* разнородных ЭКС, которые содержат избыток металлического горючего в аноде, избыток окислителя в катоде и сохраняют размеры и форму исходных образцов.

Процессы инициирования ЭКС, содержащих легкоплавкий инертный (электролитный) материал, усложнены значительным расходом подводимой теплоты на плавление. Это оказывает влияние на интенсивность экзотермических реакций и выход на установившийся режим. С момента начала плавления в высокотемпературной зоне появляется мощный "отток" теплоты, приводящий к образованию участков с почти постоянной температурой. При этом тонкодисперсные частицы легкоплавкого вещества претерпевают фазовый переход практически при постоянной температуре [7, 8].

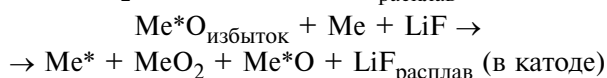
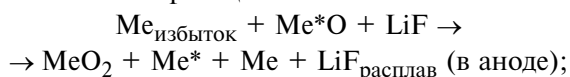
Экзотермические процессы в электродах протекают параллельно с электрохимическими реакциями

между электродами, обеспечивающими прямое преобразование химической энергии ЭКС в электрическую. Генерирование тока происходит, потому что продукты экзотермических реакций в электродах, содержащие окислитель и восстановитель:

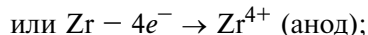
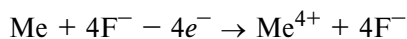
- пространственно разделены между собой, что приводит к разделению электродных реакций;
- имеют друг с другом электрический контакт через расплавленный электролит или содержат электролитный материал, что обеспечивает протекание сопряженных электродных электрохимических реакций и замкнутость электрической цепи.

По этой причине простейший ВГЭ состоит из двух электродов, выполненных из ЭКС соответствующей рецептуры [4]. Внутреннее сопротивление батареи ВГЭ определяется удельным сопротивлением электролита и конструктивным оформлением устройства, оно меняется в ходе работы источника в результате изменения состава и температуры электролита. Ускорить электродные реакции можно увеличением истинной площади рабочей поверхности электродов.

Схему работы ВГЭ можно представить следующим образом. На границе положительного электрода (катода) с электролитом образуются ионы кислорода, которые на отрицательном электроде (аноде) вступают в реакцию с восстановителем. После задействования источника тока, где в качестве электролита взят фторид лития, протекают следующие основные высокотемпературные окислительно-восстановительные реакции:

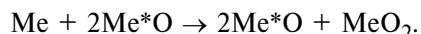


и электрохимические процессы между электродами:



где Me, Me* — разные металлы; MeO — оксид; e^- — заряд электрона.

Суммарная токообразующая реакция между электродами:



Важной особенностью изделий, содержащих ЭКС, являются критические размеры, меньше которых самораспространяющиеся экзотермические процессы невозможны. Достоинством ВГЭ является то, что генерирование тока происходит при отводе теплоты из зоны реакций в металлические токоотводы, их критическая толщина составляет $<0,3$ мм, а в ряде случаев не требуется (не является обязательным) собственный корпус. Это возможно при размещении батареи непосредственно в источнике тепловой энергии (например, двигателе и т. д.). В этом случае инициирующий импульс воспринимает вся боковая поверхность электродов, выполненных из ЭКС, практически мгновенно происходит их инициирование и достижение максимальной силы генерируемого тока. Одновременно с этим происходит быстрый нагрев металлических токоотводов, обеспечивающий значительное уменьшение интенсивности отвода теплоты из зоны реакций, а за счет этого — и критической толщины $\leq 0,2$ мм. Это обеспечивает дополнитель-

ную возможность миниатюризации и существенное улучшение габаритно-массовых характеристик.

Одним из способов повышения параметров изделий и уровня реализации энергетических возможностей ЭКС на основе традиционных компонентов является перевод их в ультра- и нанодисперсное состояние. В процессе исследований выявлен ряд проблем, требующих разрешения:

- увеличение чувствительности композиций к механическим воздействиям;
- ухудшение технологических показателей;
- необходимость внедрения новых для отрасли методов диагностики и контроля качества названных компонентов [9].

При исследовании технического уровня и тенденций развития резервных ВГЭ и батарей элементов (источников тока) по отечественной и зарубежной патентной, научно-технической и рекламной литературе был выявлен источник тока с *наноструктурированной* электродной поверхностью, обеспечивающей улучшение характеристик (европейский патент № 1533857 A1 от 25.05.05). В патентном описании указано, что батарея содержит электрод, по меньшей мере, с одной наноструктурированной поверхностью, расположенной так, чтобы препятствовать электролитной жидкости батареи контактировать с электродом и предотвращать разрядку батареи. При подаче напряжения на *наноструктурированную* поверхность электролит проникает сквозь нее и контактирует с электродами, активируя батарею. Компания "Altair nanotechnologies" расширяет исследования в области наноматериалов для аккумуляторных батарей. Целью этих исследований является ускорение разработки технологий перспективных наноматериалов для электродов электрических батарей и обеспечение выпуска новых поколений литиевых аккумуляторных батарей. Результаты патентно-информационного поиска указывают на актуальность изучения возможности применения наноструктурированных материалов в источниках электрического тока и подтверждают возможность существенного улучшения быстродействия и их габаритно-массовых характеристик за счет миниатюризации.

Необходимо учитывать, что увеличение дисперсности электродных материалов до нанометровых размеров частиц приводит к значительному изменению их свойств. Это связано с тем, что в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля увеличивается с увеличением дисперсности. Следствием этого является возрастание роли поверхностной энергии, приводящей к изменению физических и химических характеристик наночастиц и неравновесному состоянию. Развитая поверхность частиц и избыточная энергия поверхностных атомов обуславливают чрезвычайно высокую химическую активность компонентов, что проявляется в изменении температуры фазовых переходов, скорости взаимодействия и т. д.

Первоочередное теоретическое и практическое значение имеет использование в ВГЭ наноразмерных частиц солей в качестве электролитного материала, так как они имеют более низкие температуры плавления и высокую активность. Это позволит осуществить его плавление в волне экзотермических реакций, увеличить полноту использования, уменьшить количество добавки, что существенно увеличит быст-

родействие ВГЭ. Первые публикации о нанофторидах появились несколько лет назад в связи с применением в лазерной керамике. Подтверждено, что при переходе к наночастицам у фторидов снижается температура начала гидролиза [10, 11]. Поэтому после формирования электролитных и электродных элементов методом вакуумного осаждения водной взвеси солей (фторидов) с минеральным волокнистым связующим необходимо проводить тщательное обезвреживание нагреванием при максимально возможном разрежении.

ВГЭ являются основой для разработки резервных источников электрической энергии нового поколения (нового класса источников питания). Например, они могут приводить в действие разогревные источники тока большой емкости. Эти "гибридные" источники тока сочетают достоинства тепловых химических, в том числе литиевых, источников (генерирование электрического тока силой в несколько ампер в течение 10...20 мин) и батарей ВГЭ, для которых характерны малое время активации, универсальность приведения в действие и т. п.

Современная автономная электроэнергетика интенсивно развивается и выдвигает повышенные требования к качественным показателям источников питания. Следует учитывать тот факт, что в ряде случаев основное количество энергии необходимо на завершающем этапе работы, при задействовании мощных потребителей. В соответствии с этим возрастает роль накопителей энергии, обеспечивающих решение целого ряда проблем накопления, хранения, преобразования энергии, реализацию оптимальных режимов работы оборудования, питание потребителей с нестандартными параметрами. Накопители энергии находят все более широкое применение в автономных энергетических установках, бортовом оборудовании, электрофизической аппаратуре и т. д., позволяя выводить в нагрузку токи, которые во много раз превышают зарядные [12].

ВГЭ с накопителями энергии образуют новый обширный класс энергетических устройств (в том числе миниатюрных) с широким спектром функциональных возможностей. В сочетании с ионисторами (электрохимическими конденсаторами, суперконденсаторами) [3, 13, 14] они перспективны для питания слаботочных приборов и систем в экстремальных ситуациях при выходе из строя штатных источников питания, а в сочетании с конденсаторами — в минимальных размерах обеспечивают работу устройств, для которых необходимы импульсы электрического тока до 10 кА. Внутреннее сопротивление батарей ВГЭ составляет десятки доли ома, что позволяет заряжать низковольтные конденсаторы большой емкости без преобразователей энергии. Экспериментально подтверждено, что они передают при зарядке не менее 70 % энергии, что свидетельствует о высокой эффективности разрабатываемых устройств и возможности их миниатюризации.

Батареи ВГЭ универсальны по способам задействования (электрическим, механическим, тепловым). Это дает возможность управлять огневыми и электрическими сигналами (осуществлять их взаимное преобразование). Их можно использовать как самостоятельно по прямому назначению для решения различных задач, так и "встраивать" в управляющие и информационно-энергетические системы, содержащие устройст-

ва и узлы электроники и микромеханики, накопители энергии и т. д., придавая системам качественно новые свойства и возможности. Высокая надежность этих источников тока (не менее 0,99 при доверительной вероятности 0,9) позволяет использовать их в качестве универсальных источников электрического питания бортовых систем, технических средств в экстремальных условиях (например, для обеспечения автоматического тушения пожаров на стадии возгорания, надежного оповещения о чрезвычайных ситуациях, проникновения на охраняемые объекты) и т. д.

Следует отметить, что потенциальные возможности миниатюрных резервных источников тока на основе ЭКС не поддаются пока объективной оценке, так как для широкого практического применения они рекомендованы совсем недавно. Новые пути существенного улучшения их технических характеристик будут выявлены при учете закономерностей и особенностей конкурирующих процессов тепловыделения и генерирования тока в тонких многослойных композициях. Теоретический и практический интерес представляет поиск активных материалов, в том числе с нанометровыми размерами частиц, что может существенно улучшить их основные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-13532 офи-ц).

Список литературы

1. Барсуков В. С. Микросистемная спецтехника: интеграция и миниатюризация в одном флаконе // Специальная техника. 2003. № 1. С. 49—53.
2. Алексеенко А. Г. Новый облик электроники — беспроводные сенсорные системы // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 1. С. 2—4.
3. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скудина. М.: Изд. МЭИ, 2003. 740 с.
4. Просянюк В. В., Суворов И. С., Сигейкин Г. И., Куликов А. В. Пиротехнические источники тока — новый класс устройств резервной электроэнергетики // Российский химический журнал (РЖХО им. Д. И. Менделеева). 2006. № 5. С. 113—119.
5. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Бахтатов С. Г. и др. Динамика ионов в процессах гетерогенного горения с участием твердых окислителей на основе щелочных металлов // Химическая физика. 2005. Т. 24. № 1. С. 90—96.
6. Филимонов И. А., Кидин Н. И. Высокотемпературный синтез горением: генерация внутренних и воздействие внешних электромагнитных полей (обзор) // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 6. С. 34—53.
7. Смоляков В. К. Плавление инерта в волне безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 78—84.
8. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Нестационарные режимы горения безгазовых систем с легкоплавким инертным компонентом // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 2. С. 21—25.
9. Вареных Н. М., Емельянов В. Н., Вагонов С. Н. Применение ультра- и нанодисперсных компонентов в пиротехнических системах // Энергетические конденсированные системы. Черноголовка — М.: Янус-К, 2006. С. 25—26.
10. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: КДУ. 2007. 336 с.
11. Кузнецов С. В., Осико В. В., Ткаченко Е. А., Федоров П. П. Неорганические нанофториды и нанокмозиты на их основе // Успехи химии. 2006. № 12. С. 1193—1211.
12. Асиновский Э. И., Лебедев Е. Ф., Леонтьев А. А. и др. Взрывные генераторы мощных импульсов электрического тока. М.: Наука, 2002. 399 с.
13. Груздев А. И. Состояние и перспективы развития производства высокотехнологичных автономных источников электрической энергии в России // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. № 1. С. 3—29.
14. Беляков А. И. Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы развития // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. № 3. С. 146—149.

УДК 531.787.084.2:629.735

Е. М. Белозубов, Н. Е. Белозубова,
ФГУП "НИИ физических измерений", г. Пенза

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЕМКОСТНЫХ МЭМС-СТРУКТУР

Предложены конструктивно-технологические решения построения тонкопленочных емкостных МЭМС-структур с повышенной стойкостью к воздействию температур и виброускорений. Рассмотрены их конкретные реализации, позволяющие повышать устойчивость МЭМС-структур тонкопленочных емкостных датчиков давления к воздействию температур и виброускорений.

Применение емкостного принципа преобразования для создания датчиков давления, работоспособных при высоких температурах, в настоящее время является весьма перспективным направлением, вследствие целого ряда преимуществ и универсальности, характерных для этого принципа преобразования. В то же время, необходимость измерения давлений при воздействии высоких температур требует существенного повышения термостойкости тонкопленочных емкостных МЭМС-структур, используемых в качестве чувствительных элементов датчиков [1].

Наибольшие трудности при разработке высокотемпературных тонкопленочных емкостных МЭМС-структур возникают при обеспечении надежного электрического соединения между контактными площадками емкостных электродов и выводными проводниками, соединенными с контактами гермопроходника, так как применение традиционных способов сварки с использованием золота или алюминия не обеспечивает работоспособности при температурах выше 350 °С, вследствие процессов диффузии этих материалов в слой диэлектрика и существенного уменьшения сопротивления изоляции. Сварка с контактными площадками выводных проводников из высокотемпературных материалов (никеля и т. п.) также не дала положительных результатов, так как вследствие применения высоких давлений и температур, необходимых для сварки высокотемпературных материалов, нарушалась целостность диэлектрической пленки из-за недостаточной ее механической и термической стойкости. Требовался принципиально новый подход к решению возникшей проблемы соединения выводных проводников с контактными площадками тонкопленочных МЭМС-

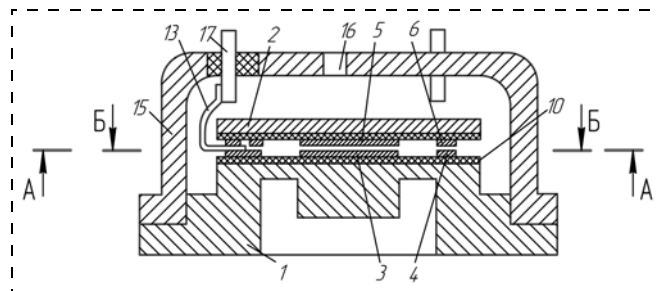


Рис. 1. Тонкопленочная емкостная МЭМС-структура

структур. В разработанном конструктивно-технологическом решении [2] электрическое соединение между выводными проводниками и контактными площадками обеспечивается за счет определенного оптимизированного усилия, прикладываемого к центру пластины и удерживающего проводник в закрепленном состоянии, что позволило отказаться от операций микросварки. В конструкции МЭМС-структуры применены плоские выводы, изготовленные из фольги сплава 79НМ, значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) которого близко по значению ТКЛР материала корпуса и пластины.

На рис. 1 приведена разработанная тонкопленочная емкостная МЭМС-структура, на рис. 2, 3 — различные стадии изготовления этой структуры. МЭМС-структура включает упругий элемент 1, пластину 2, выполненные из сплава 70НХБМЮ тонкопленочные металлические электроды 3—6 с контактными площадками 7—9. В качестве материала тонкопленочных электродов и контактных площадок использован никель. На упругом элементе и пластине в областях, противолежащих контактными площадкам пластины и упругого элемента, соответственно сформированы электрически изолированные контактные площадки 10—12 толщиной, равной толщине электродов.

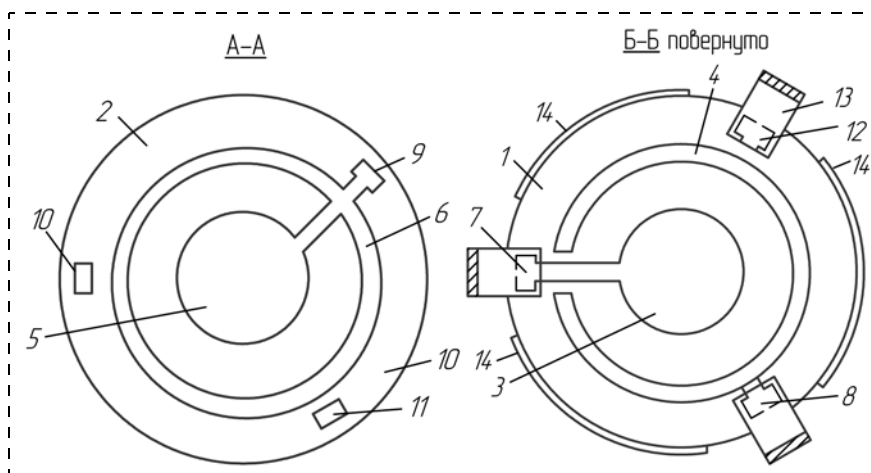


Рис. 2. Пластина и упругий элемент с электродами и контактными площадками

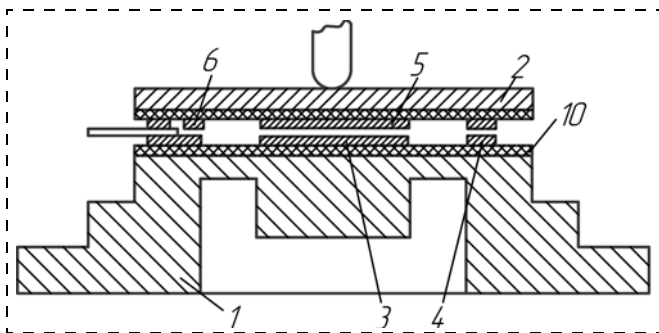


Рис. 3. Размещение выводного проводника на контактной площадке упругого элемента и прижатие пластины к упругому элементу

В качестве диэлектрика применена тонкопленочная композиция $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—SiO}$. Выводные проводники 13 из сплава 79НМ расположены между упругим элементом и пластиной и размещены на контактных площадках таким образом, чтобы они одной поверхностью касались контактной площадки, а другой — электрически изолированной контактной площадки.

МЭМС-структура работает следующим образом. Измеряемое давление воздействует на упругий элемент 1. Под воздействием давления он прогибается, следовательно, прогибается жесткий центр и расположенный в области жесткого центра подвижный электрод 3 измерительного конденсатора. В результате этого межэлектродный зазор измерительного конденсатора, образованный подвижным электродом 3 и неподвижным электродом 5, уменьшается, а его емкость соответственно увеличивается. По изменению емкости судят о давлении.

Сущность способа изготовления МЭМС-структуры заключается в следующем. Выводные проводники распределяют равномерно по периферии упругого элемента (см. рис. 2). Прижимают пластину к упругому элементу усилием, приложенным к центру пластины (см. рис. 3). Значение усилия определяется в соответствии с соотношением

$$F = 3SG_T,$$

где S — площадь контактирования выводного проводника и контактной площадки; G_T — предел текучести материала контактной площадки при максимальной рабочей температуре датчика.

Пластину жестко закрепляют на упругом элементе, например, с помощью сварки. Зоны закрепления 14 выполняют на одинаковом расстоянии от выводных проводников. Прекращают воздействие усилия. Далее приступают к операции вакуумирования. Предварительно помещают упругий элемент и пластину в корпус 15 (см. рис. 1) с герметизирующим отверстием 16, приваривают выводной проводник 13 к контакту 17. Помещают МЭМС-структуру в установку электронно-лучевой сварки, создают в камере вакуум 10^{-3} Па. Нагревают ее до максимально допустимой рабочей температуры 800 °С. Нагрев датчика в вакууме приводит к испарению оксидов, нитридов и гидридов с внутренней поверхности датчика и, что особенно важно, с поверхности электродов и выводных проводников.

Кроме того, при воздействии температуры и вакуума в определенной степени уменьшается содержание

оксидов, нитридов и гидридов и во внутренних объемах металла, что приводит к качественному обезгаживанию внутреннего объема, а в том числе и межэлектродного зазора датчика. Одновременно с процессами обезгаживания, удаления оксидов, нитридов и гидридов происходит процесс взаимной диффузии материалов контактной площадки и выводных проводников под воздействием усилия, температуры и вакуума, т. е. происходит процесс диффузионной сварки в вакууме выводных проводников и контактных площадок электродов. Датчик выдерживают при воздействии вакуума и температуры не менее 5 мин для полного завершения перечисленных выше процессов.

Способ изготовления позволяет проводить операции присоединения выводных проводников к контактным площадкам вакуумирования и герметизации на одной установке и, кроме того, обеспечить работоспособность емкостного датчика при температурах измеряемых сред до 800 °С.

Преимуществом способа изготовления МЭМС-структур является обеспечение работоспособности при повышенных в 2 раза температурах за счет возможности применения более тугоплавких материалов, обеспечения надежного контактирования выводных проводников с контактными площадками при их разогреве до сравнительно невысокой температуры, меньше температуры плавления соединяемых материалов. Другим преимуществом является повышение технологичности ввиду отсутствия повреждения диэлектрика и за счет присоединения выводных проводников к контактным площадкам одновременно с вакуумированием и герметизацией.

Кроме того, улучшается стабильность характеристик за счет лучшего обезгаживания внутренней полости датчика. Разработанные МЭМС-структуры использовались в экспериментальных образцах высокотемпературных неохлаждаемых квазидифференциальных тонкопленочных емкостных датчиков давления ДСЕ-098, предназначенных для измерения давления жидких и газообразных измеряемых сред при температуре до 800 °С. Измерительная схема датчика выполнена таким образом, что позволяет

реализовать соотношение $1 - \frac{C_o}{C_x}$, это дает возмож-

ность минимизировать температурную погрешность датчика схемными методами.

При реальном изготовлении рассмотренных МЭМС-структур выявились недостатки, связанные со случаями отслоений металлических пленок от диэлектрика вследствие взаимодействия значительных внутренних термомеханических напряжений, возникающих в металлических электродах при их напылении, и напряжений, появляющихся в результате воздействия широкого диапазона температур из-за различия ТКЛР металлической пленки и диэлектрика. Технологичность рассмотренного решения недостаточна также ввиду длительного времени напыления электродов для обеспечения требуемой толщины.

Длительное время напыления приводит не только к увеличению технологического цикла и к появлению неравномерности распределения термомеханических напряжений, но и к формированию на поверхности электродов локальных неоднородностей в

виде выпуклостей и набросов. Набросы, которые могут существенно превышать толщину электродов, приводят к дополнительному снижению надежности, связанному с появлением локальных неоднородностей электрических и механических напряжений в зоне набросов, что по причине очень малых размеров межэлектродных зазоров (5...20 мкм) приводит к дополнительным отказам датчиков, особенно в условиях воздействия высоких температур. Поэтому возникла необходимость усовершенствования рассмотренного решения.

В усовершенствованной МЭМС-структуре [3] электроды и контактные площадки выполнены в виде двухслойной композиции электропроводящего слоя и расположенного между ним и диэлектриком адгезионного слоя, сделанного из материала более тугоплавкого и с большим пределом текучести по сравнению с электропроводящим слоем при максимально допустимой рабочей температуре датчика. При этом толщина электропроводящего слоя H_3 выбрана из соотношения

$$H_3 = R_d + R_b,$$

где R_d — наибольшая высота неровностей поверхности диэлектрической подложки; R_b — наибольшая высота неровностей поверхности выводных проводников, обращенной к площадкам.

Электропроводящий слой электродов и контактных площадок выполнен в виде пленки никеля (температура плавления равна 1453 °С, $\sigma_{T3} = 6$ МПа). Адгезионный слой выполнен в виде пленки молибдена (температура плавления равна 2610 °С, $\sigma_1 = 330$ МПа) толщиной 0,04 мкм. В связи с выполнением электродов и контактных площадок в виде двухслойной композиции электропроводящего и расположенного между ним и диэлектриком адгезионного слоя, созданного из более тугоплавкого по сравнению с электропроводящим слоем материала, диффузия материалов выводных проводников и электропроводящего слоя в диэлектрик существенно уменьшена, так как адгезионный слой в силу своей большей температуры плавления выполняет роль барьерного слоя, препятствующего диффузии.

Толщина электропроводящего слоя электродов и контактных площадок, равная сумме наибольших высот неровностей поверхности диэлектрика и поверхности выводных проводников, позволяет обеспечить гарантированное максимальное значение площади соприкосновения выводных проводников и контактных площадок. Если толщина электропроводящего слоя будет меньше суммы наибольших высот неровностей поверхности диэлектрика и поверхности выводных проводников, то не все неровности выводных проводников будут заполнены материалом электропроводящего слоя, и площадь поверхности контактирования выводных проводников с контактными площадками будет меньше необходимой за счет образования внутренних полостей, а следовательно, будет низка и надежность соединения выводных проводников и контактных площадок.

Если же толщина электропроводящего слоя будет больше суммы наибольших высот неровностей поверхности диэлектрика и поверхности выводных проводников, то неоправданно увеличится толщина элек-

тропроводящего слоя, а следовательно, и термомеханические напряжения в нем, что также приведет к понижению надежности работы МЭМС-структуры. Кроме того, увеличение толщины электропроводящего слоя требует увеличения технологического времени, что ухудшает технологичность. В случае, если толщина электропроводящего слоя равна сумме наибольших высот неровностей поверхности диэлектрика и поверхности выводных проводников, обеспечивается гарантированное максимальное значение площади поверхности контактирования выводных проводников и контактных площадок в сочетании с приемлемым значением внутренних термомеханических напряжений электропроводящей пленки.

На рис. 4 схематично приведены различные состояния выводных проводников при изготовлении МЭМС-структуры. В начальный момент (рис. 4, а) выводной проводник располагают между контактными площадками упругого элемента и пластины. Под воздействием усилия F выводной проводник, электропроводящие и диэлектрические слои деформируются (рис. 4, б) в области упругой деформации. В связи с принципиально малой толщиной адгезионного слоя по сравнению с толщиной выводов его деформациями можно пренебречь. После снятия усилия и нагревания датчика до максимально допустимой рабочей температуры выводной проводник и диэлектрические слои стремятся достичь первоначального состояния и деформируют электропроводящие слои контактных площадок упругого элемента и пластины. Проведенные расчеты показали, что усилие, необходимое для пластической деформации электропроводящего слоя одного выводного проводника, при максимально допустимой рабочей температуре должно быть равно

$$F_1 = \frac{S(\sigma_{T3}L_B + 2KH_3E_B)E_3E_d}{L_BE_3E_d + 2H_3E_BE_d + 2H_dE_BE_3},$$

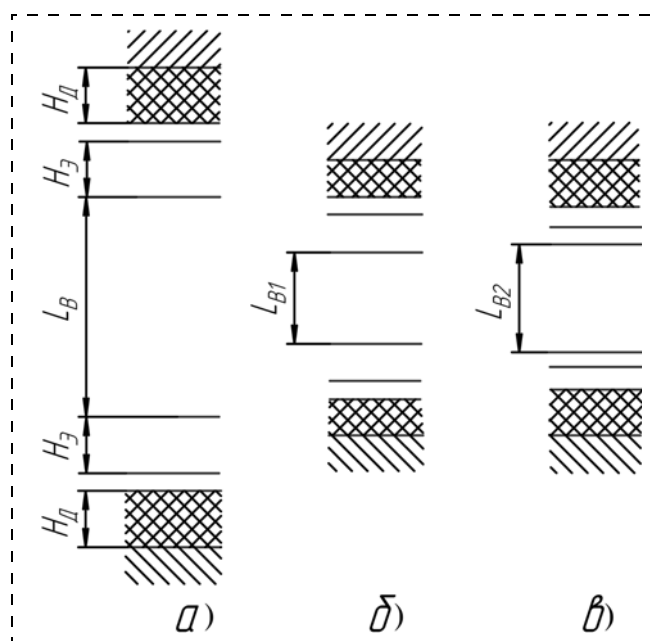


Рис. 4. Схематичное изображение деформации выводных проводников и электродов при изготовлении МЭМС-структуры

где S — контактная площадь выводного проводника и площадки; $\sigma_{ТЭ}$ — предел текучести материала электропроводящего слоя площадки при максимальной рабочей температуре; L_B , $H_Э$, $H_Д$ — толщины выводных проводников, электропроводящего слоя и диэлектрической подложки соответственно; K — коэффициент, учитывающий значение пластической деформации электропроводящего слоя; E_B , $E_Э$, $E_Д$ — модули упругости материалов соответственно выводных проводников, электропроводящего слоя и диэлектрической подложки.

Результатом повышения надежности является значительное повышение ресурса МЭМС-структуры при высоких температурах. Ресурс работы при температуре измеряемой среды 800 °С экспериментальных образцов емкостных датчиков давления ДСЕ-098 с тонкопленочными емкостными МЭМС-структурами, выполненными в соответствии с предлагаемым решением, составляет не менее восьми циклов по 60 мин каждый. Возможность изготовления выводных проводников из сравнительно прочных и тугоплавких материалов приводит также к существенному повышению вибростойкости МЭМС-структур. Автономные испытания МЭМС-структур, изготовленных в соответствии с усовершенствованным решением, показали отсутствие разрушений при воздействии

виброускорений $10\,000\text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$, максимально достижимых имеющимся оборудованием.

Кроме того, разработанное решение позволяет существенно уменьшить брак по отслоению тонких пленок от диэлектрика, что достигается за счет уменьшения толщины электродов и минимизации вследствие этого локальных внутренних термомеханических напряжений в пленке. Предлагаемое решение позволяет также практически полностью исключить техотход датчиков по причине наличия набросов на поверхности электродов за счет уменьшения толщины электродов. Возможность уменьшения толщины электродов позволяет также существенно, примерно в 4–5 раз, уменьшить время формирования электродов. Если время формирования электродов по известному решению составляло не менее 0,25 ч, то время формирования электродов по предлагаемому решению не превышает 0,05 ч.

Список литературы

1. Лебедев Д. В. О выборе физических принципов измерения давления // Датчики и системы. 2007. № 6. С. 25–27.
2. Белозубов Е. М. Патент РФ № 1652839 G01L 9/12. Емкостный датчик давления и способ его изготовления. Опубл. 30.05.91. Бюл. № 20.
3. Белозубов Е. М. Патент РФ № 1727009 G01L 9/12. Емкостный датчик давления и способ его изготовления. Опубл. 15.04.92. Бюл. № 14.

УДК 531.383

В. В. Матвеев, канд. техн. наук, доц.,
В. Я. Распопов, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой,
ГОУ ВПО "Тулский государственный университет"

ВЫБОР ОРИЕНТАЦИИ ТОПОЛОГИИ МИКРОГИРОСКОПА НА ПЛАСТИНЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Исследуется влияние ориентации топологии микромеханического гироскопа R—R-типа в кристаллографических плоскостях (100), (110), (111) на его динамические характеристики. Проиллюстрировано, вдоль каких направлений лежат экстремальные значения основных параметров микромеханического гироскопа.

Ключевые слова: микромеханический гироскоп, анизотропия механических свойств.

В настоящее время при производстве микроэлектронно-механических систем (МЭМС) в качестве конструкционного материала чаще всего используется монокристаллический кремний. Доминирующие позиции кремния связаны с несколькими причинами: он распространен, недорог, способен осаждаться тонкими пленками; кремниевая подложка может содержать много идентичных чипов. К тому же, монокристаллы обладают более совершенными,

по сравнению с поликристаллическими или аморфными материалами, свойствами [1, 2].

Характерной особенностью любого монокристалла является анизотропия физических свойств, связанная с различными расстояниями и силами между частицами. Вследствие этого изменение ориентации топологии МЭМС на пластине монокристаллического кремния может привести к значительным вариациям динамических характеристик прибора. Практически все приборы класса МЭМС в простейшем случае представляют собой комбинацию чувствительной массы (масс) и упругих элементов. Очевидно, что характеристики упругих элементов во многом определяют параметры МЭМС.

Как известно [2, 4], упругие свойства изотропных твердых тел при трехосном напряженном состоянии определяются тремя параметрами: модулем Юнга E , коэффициентом Пуассона ν и модулем сдвига G . Два из них независимы, а третий выражается через них однозначно. Для анизотропных материалов, к которым принадлежат полупроводники, упругие свойства определяются набором гораздо большего числа коэффициентов. В общем случае упругие свойства анизотропных материалов описываются тензором четвертого ранга, содержащим 81 компоненту. Однако число независимых элементов тензора для кристалла с определенной симметрией значительно уменьшается. Известно [2], что упругие свойства кристаллов с кубической симметрией (к которым относится и кремний) в системе координат, определяемой кристаллографическими осями, описываются всего лишь тремя независимыми модулями упругости

или тремя коэффициентами податливости. Часто при расчетах пользуются теорией упругости изотропных тел, поэтому упругие свойства кремния выражают в привычных для изотропной среды определениях с помощью модулей Юнга, сдвига и коэффициента Пуассона через упомянутые три коэффициента. Поскольку кремний является анизотропным материалом, то и значения этих модулей не будут постоянными, а будут зависеть от выбранного направления в кристалле.

Изменение модулей Юнга, сдвига и коэффициента Пуассона в наиболее широко используемых при производстве МЭМС плоскостях (100), (110) и (111) в зависимости от направления представлены в таблице.

Исследуем влияние ориентации топологии микромеханического гироскопа (ММГ) $R-R$ -типа на его характеристики на примере конструкции, изображенной на рис. 1.

Полагая, что внутренние концы упругих элементов имеют жесткую связь с анкером, а силы приложены к наружным концам, которые "свободны" за счет вращательного движения ротора, жесткость

подвеса и собственную частоту ММГ относительно оси первичных колебаний можно записать в виде [1]

$$G_{\gamma(\Pi)} = \frac{c}{3} \left[\frac{E_{(\Pi)}(\theta)b_1^3}{l_1} + \frac{E_{(\Pi)}(\theta + 90^\circ)b_2^3}{l_2} \right];$$

$$\omega_{0\gamma(\Pi)} = \sqrt{\frac{G_{\gamma(\Pi)}}{J_\gamma}}, \quad (1)$$

где $G_{\gamma(\Pi)}$, $\omega_{0\gamma(\Pi)}$ — жесткость и собственная частота колебаний относительно оси первичных колебаний; $E_{(\Pi)}(\theta)$ — модуль Юнга в соответствующей плоскости в функции от направления в этой плоскости; J_γ — осевой момент инерции ротора; b_1 , b_2 , l_1 , l_2 — геометрические параметры упругих элементов подвеса; c — толщина подвеса (обычно совпадает с толщиной ротора).

Для движения ротора в режиме чувствительности по любой из координат α или β , имея в виду, что при этом два упругих элемента работают на кручение, а

Плоскость	(100)	(110)	(111)
Изображение на плоскости			
Модуль Юнга, Н/м ²			
Модуль сдвига, Н/м ²			
Коэффициент Пуассона			

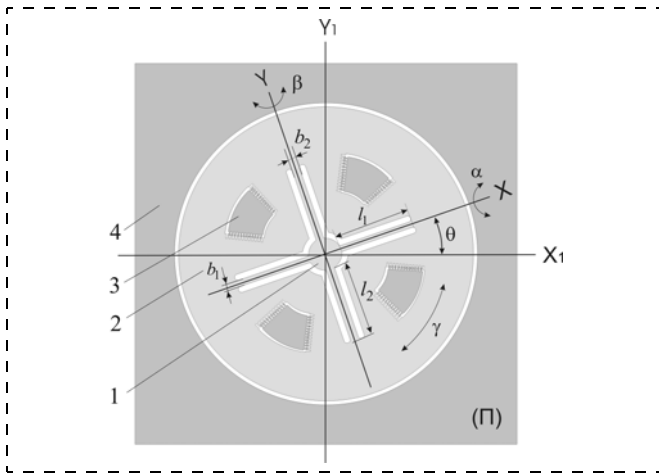


Рис. 1. Схема гироскопа R-R-типа:

1 — анкер; 2 — ротор; 3 — двигатели первичных колебаний; 4 — пластина монокристаллического кремния, выполненная в плоскости (Π); γ, α, β — углы, характеризующие первичные и вторичные колебания ротора соответственно; θ — угол, определяющий ориентацию тополгии ММГ относительно кристаллографических направлений X_1 и Y_1

два — на изгиб, выражения для жесткостей и частот можно записать в виде [1]

$$G_{\alpha(\Pi)} = 2 \frac{G(\theta)k'b_1c^3}{l_1} + \frac{1}{3} \frac{E_{(\Pi)}(\theta + 90^\circ)b_2c^3}{l_2};$$

$$\omega_{0\alpha(\Pi)} = \sqrt{\frac{G_{\alpha(\Pi)}}{J_\alpha}};$$

$$G_{\beta(\Pi)} = 2 \frac{G(\theta + 90^\circ)k'b_2c^3}{l_2} + \frac{1}{3} \frac{E_{(\Pi)}(\theta)b_1c^3}{l_1};$$

$$\omega_{0\beta(\Pi)} = \sqrt{\frac{G_{\beta(\Pi)}}{J_\beta}}, \quad (2)$$

где J_α , J_β — экваториальные моменты инерции ротора; k' — коэффициент, зависящий от соотношения b_i/c_i ($i = 1, 2$). Структура формул (1), (2) показывает, что частоты собственных колебаний ММГ зависят не только от того, в какой плоскости выполнен гироскоп, но и от ориентации упругих элементов относительно кристаллографических направлений. Графическая иллюстрация зависимости частоты собственных колебаний ММГ с параметрами $J_\gamma = 1,5 \cdot 10^{-13}$ кг·м², $J_{\alpha, \beta} = 10^{-13}$ кг·м², $b_1 = b_2 = 27 \cdot 10^{-6}$ м, $c = 20 \cdot 10^{-6}$ м, $l_1 = l_2 = 0,8 \cdot 10^{-3}$ м от ориентации в плоскостях (100), (110), (111) в режиме возбуждения и чувствительности приведена на рис. 2.

Для выполнения условия резонансной настройки необходимо обеспечить равенство частот привода возбуждения собственным частотам как первичных, так и вторичных колебаний. Относительная частотная расстройка (в процентах) между первичными и вторичными колебаниями по координате β в зависимости направления в плоскостях (100), (110), построенные в соответствии с формулами (1)–(2), представлены на рис. 3.

Оценим чувствительность ММГ к измеряемой угловой скорости в зависимости от направления в различных плоскостях. Предположим, что относительно оси

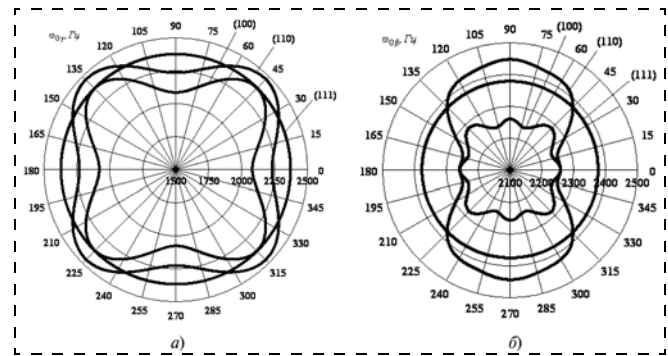


Рис. 2. Зависимость собственных частот колебаний ММГ от направления:

а — в режиме возбуждения; б — в режиме чувствительности по координате β

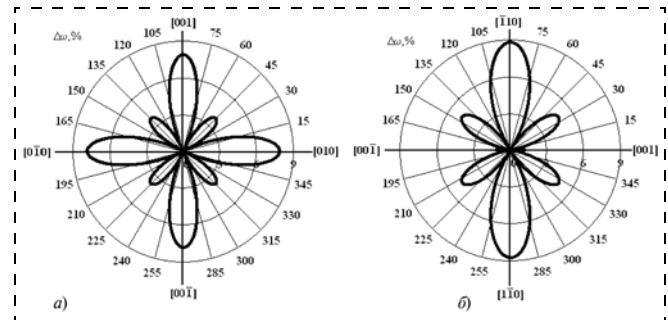


Рис. 3. Относительная частотная расстройка первичных и вторичных колебаний:

а — в плоскости (100); б — в плоскости (110)

первичных колебаний ММГ обеспечивается резонансная настройка. Тогда статический коэффициент передачи по одному из каналов определяется выражением

$$K_{ст} = \frac{\beta}{\Omega_x} = \frac{H_0(\theta)}{J_\beta \sqrt{[\omega_{0\gamma}^2(\theta) - \omega_{0\beta}^2(\theta)]^2 + \omega_{0\beta}^2(\theta)\omega_{0\gamma}^2(\theta)/Q^2}}, \quad (3)$$

где $H_0(\theta) = J_z \gamma_0 \omega_{0\gamma}(\theta)$ — модуль кинетического момента ротора; Q — добротность; γ_0 — амплитуда вынужденных колебаний в режиме возбуждения.

Из формулы (3) можно заключить, что резонансный режим по оси вторичных колебаний, а следовательно, и максимальная чувствительность ММГ будут наблюдаться для тех направлений, в которых $\omega_{0\gamma} \approx \omega_{0\beta}$. Из рис. 3 следует, что максимальная чувствительность (резонансные пики) лежат вдоль направлений, где расстройка частот минимальна. Ориентация резонансных пиков для ММГ данной конструкции, изготовленного в плоскостях (100) и (110), показана на рис. 4.

При моделировании статического коэффициента передачи ММГ значение добротности принималось для наглядности заниженным ($Q = 10^2$). В действительности добротность осцилляторов, изготовленных из монокристаллического кремния, может достигать значений 10^3 – 10^4 . В этом случае резонансные пики существенно сужаются (рис. 5).

Моделирование статического коэффициента передачи по координате α дает картину резонансных пиков, развернутую на угол 90°.

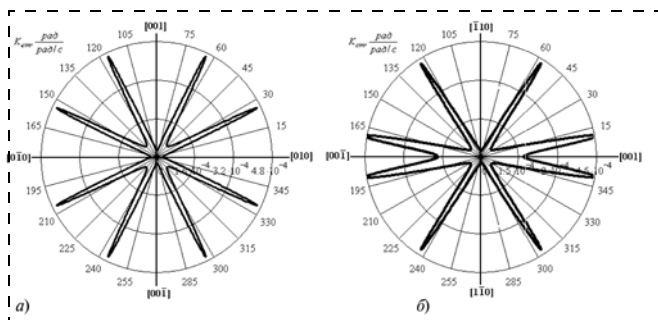


Рис. 4. Зависимость статического коэффициента передачи от направления при $Q = 10^2$:
а — плоскости (100); б — плоскости (110)

Анализ графиков на рис. 2—5 позволяет заключить следующее:

- максимальная частота собственных как первичных, так и вторичных колебаний соответствует изготовлению топологии ММГ в плоскости (110);

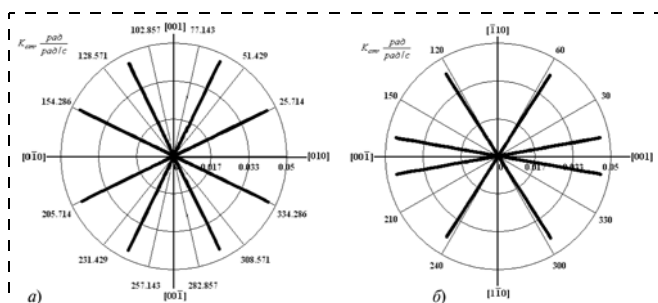


Рис. 5. Зависимость статического коэффициента передачи от направления при $Q = 10^4$:
а — плоскости (100); б — плоскости (110)

- при формировании топологии в плоскости (111) характеристики ММГ не зависят от ориентации упругих элементов, что объясняется изотропностью кремния в этой плоскости;
- максимальная относительная частотная расстройка (9 %) первичных и вторичных колебаний ротора ММГ соответствует плоскости (110), если упругие элементы выполняются вдоль направлений $[001]—[00\bar{1}]$ и $[\bar{1}10]—[1\bar{1}0]$;
- в случае резонансной настройки ММГ относительно оси первичных колебаний чувствительность ММГ имеет ярко выраженные максимумы в плоскостях (100) и (110). Погрешность в определении направления в несколько градусов может привести к значительному снижению чувствительности ММГ.

Приведенный материал затрагивает лишь одну конструкцию ММГ и указывает подход для оценки влияния ориентации топологии в плоскости монокристалла на выходные характеристики МЭМС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-08-00082а "Научные основы построения платформенных инерциальных навигационных систем на микромеханических чувствительных элементах для вращающихся по крену летательных аппаратов ближней тактической зоны".

Список литературы

1. **Распопов В. Я.** Микромеханические приборы: Учебн. пос. М.: Машиностроение, 2007. 400 с.
2. **Ваганов В. И.** Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983. 136 с.
3. **Унтилов А. А.** Влияние анизотропии монокристаллического кремния на характеристики микромеханического гироскопа // Навигация и управление движением. Матер. VI конференции молодых ученых. С.-Петербург, ЦПИИ "Электроприбор", 2005. С. 154—161.
4. **Полякова А. Л.** Деформация полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979. 168 с.

УДК 621.382.029.6

Ю. А. Григорьев, д-р физ.-мат. наук,
П. Д. Шалаев, **А. А. Бурцев**, **В. Г. Пименов**,
Г. А. Рехен,
ФГУП "НПП "Алмаз", г. Саратов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНЫХ АВТОЭМИССИОННЫХ МИКРОДИОДОВ С ИЗМЕНЯЮЩИМСЯ ЗАЗОРОМ

Проведены теоретические и экспериментальные исследования ВАХ микродиодов с углеродными многоострийными автоэмиссионными катодами (МАЭК) при изменении межэлектродного зазора. Показано, что с увеличением зазора при постоянной средней напряженности поля вместе со значительным ростом автоэмиссионного тока увеличивается эффективная площадь эмиссии, при этом плотность тока в эмиссионных центрах существенно снижается. Использовался МАЭК с плотностью упаковки $N = 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Ключевые слова: многоострийный матричный автоэмиссионный катод, фрактальная структура, межэлектродный зазор, стеклоуглерод, коэффициент усиления поля, эффективная площадь эмиссии, плотность тока.

Теоретические и экспериментальные исследования автоэмиссионных свойств углеродных микро- и наноструктур представляют в настоящее время наибольший интерес при разработке новейших электровакуумных приборов (ЭВП) и устройств с микросекундным временем готовности и с высокой стойкостью к воздействию радиации и температуры. В частности, приоритетной целью вакуумной микроэлектроники при разработке ЭВП СВЧ с автоэмиссионными катодами является получение больших токов автоэмиссии при относительно низких средних напряженностях электростатического поля.

Физические явления в вакуумных микрозазорных диодах в основном связаны с характером распределения электростатического поля на поверхности эмиттера, которое определяется микрорельефом не только его поверхности, но также формой рельефа токоприемной поверхности анода. Известно, что реальную поверхность многоострийных матричных автоэмиссионных катодов (МАЭК) можно представить в виде двухуровневой системы, состоящей из регулярной многоострийной микроструктуры с

плотностью упаковки $N_\mu = 10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$, с нанорельефом на вершинах микроострий, который по сравнению с первым уровнем имеет неупорядоченную стохастическую структуру поверхности [1, 2]. Таким образом, реальная поверхность многоострийного эмиттера является фрактальной, что необходимо учитывать при разработке и проектировании эффективных автоэмиссионных источников электронов. В настоящее время не существует установившейся расчетной методики для точной численной оценки автоэмиссионных свойств фрактальных структур, обеспечивающей высокое соответствие экспериментальных и расчетных данных. Оценка закономерностей в распределении эмиссионных центров, расчет коэффициента усиления электростатического поля на вершинах острой структуры, расчет эффективной площади эмиссии связаны с определенными трудностями. В частности, как отмечалось в работах [2, 3], при малых межэлектродных расстояниях, сравнимых с характерными размерами микрорельефа многоострийной катодной поверхности, не выполняется закон подобия для автоэмиссионного тока и напряжения. Цель данной работы — экспериментальное исследование ВАХ вакуумных автоэмиссионных диодов при изменении микрозазора между многоострийным катодом и анодом, а также изучение зависимостей коэффициента усиления электростатического поля и эффективной площади эмиссии от размера зазора.

Объект исследования и методика эксперимента

В качестве объекта исследования рассматриваются микродиоды на основе многоострийных углеродных автоэмиссионных катодов из монолитного стеклоуглерода СУ-2000. На рис. 1, а представлено разборное устройство для испытаний автоэмиссионных микродиодов и микротриодов с внутривакуумным перемещением электродов. Устройство состоит из вакуумного объема с макетом микродиода (1); механического редуктора, обеспечивающего плавное поступательное перемещение электродов (2); микрометрического индикатора (3), вспомогательного ионно-геттерного насоса (4), токоввода (5).

В ходе выполнения экспериментов межэлектродное расстояние в диоде изменялось с помощью подвижного высоковакуумного соединения и прецизионного редуктора, обеспечивающего изменение зазора от 1 до 100 мкм. Для данного микродиода площадь катодной матрицы составила $S_c = 10^{-1} \text{ см}^2$. В качестве анода использовалась пластина из стеклоуглерода СУ-2000 с полированной токоприемной поверхностью.

Формирование периодической структуры МАЭК осуществлялось с применением технологии фотолитографии и термохимического травления поверхности стеклоуглеродной пластины, контактирующей с интенсивно растворяющей углерод пленкой никеля в среде водорода при температуре $1000 \dots 1100^\circ \text{C}$ [4]. В результате на

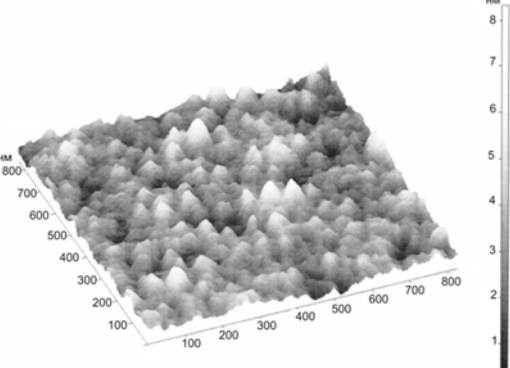
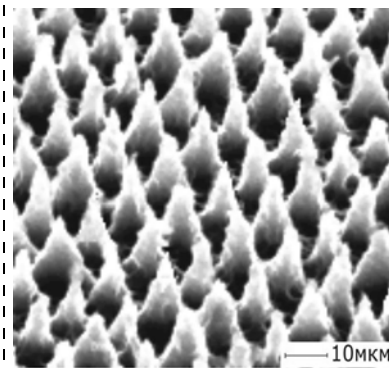


Рис. 2. Микрофотография фрагмента матричной структуры автоэмиссионного катода из стеклоуглерода СУ-2000 с периодом решетки $l_\mu = 10 \text{ мкм}$ (а); STM-диаграмма структуры поверхности на вершинах микроострий (б)

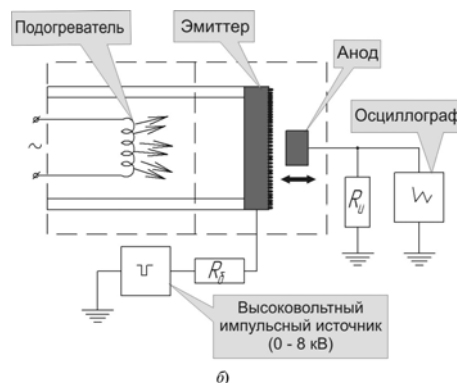
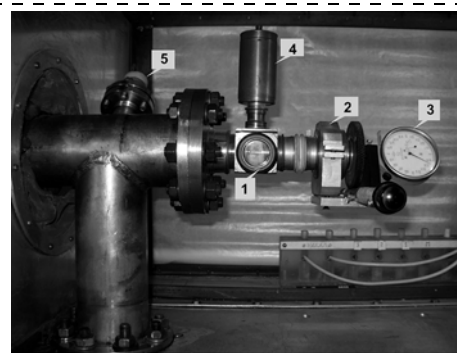


Рис. 1. Разборное устройство для исследования автоэмиссионных микродиодов (а) и схема измерения ВАХ (б)

поверхности стеклоуглерода образуется регулярная структура из цилиндрических выступов, высота которых определяется временем травления. После химического удаления остатков никеля проводится плазмохимическое микрозаострение выступов в низкотемпературной плазме ВЧ разряда в кислородной среде. Выступы приобретают форму конусов высотой до 10 мкм и более. По данной технологии были изготовлены матричные структуры из стеклоуглерода СУ-2000 с плотностью упаковки $N_\mu = 10^6 \text{ см}^{-2}$.

С помощью растровой электронной микроскопии было получено изображение микрорельефа данной матричной многоострийной структуры (рис. 2, а). Необходимо отметить, что многоострийная монолитная стеклоуглеродная структура имеет не только микроострия, расположенные в строго определен-

ном порядке, но как видно из рис. 2, б, на вершинах микроострий существует нанорельеф, по форме напоминающий микроострийную решетку, но с нерегулярным распределением наноострий. Данный нанорельеф естественным образом влияет на распределение электростатического поля на поверхности вершин микроострий автоэммиттеров и определяет автоэмиссионные характеристики микродиода. Изображение (рис. 2, б) было получено с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Геометрический нанорельеф на поверхности вершин микроострий по STM-диаграмме имеет следующие размеры: средний радиус кривизны $r_n = 0,5$ нм, средняя высота $h_n = 7$ нм и усредненное значение шага наноструктуры — 80 нм, что соответствует упаковке $N_n = 1,56 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для проведения экспериментальных исследований диодных макетов использовалась схема измерений, представленная на рис. 1, б. Измерения ВАХ проводились в импульсном режиме с длительностью импульсов $\tau = 10$ мкс и скважностью $Q = 500 \dots 1000$. Регистрация значений автоэмиссионного тока на аноде осуществлялась с помощью осциллографа и измерительного сопротивления $R_{\text{и}}$. Балластное сопротивление R_0 в измерительной схеме предназначалось для защиты автоэлектронных эмиттеров от микропробоев в вакуумной камере в процессе откачки и формовки катодной поверхности. Подогреватель в данном случае использовался как технологическое устройство для обезгаживания микродиода, путем прогрева в течение 3 ч при температуре $T = 400 \dots 500$ °С в процессе формовки. Давление остаточных газов в процессе эксперимента поддерживалось на уровне 10^{-5} Па. По данной схеме измерены ВАХ микродиодов (рис. 3), представленные в виде зависимостей автоэмиссионного тока от средней напряженности поля с различными межэлектродными зазорами в интервале 1...45 мкм.

Из рис. 3 видно, что при увеличении зазора средняя напряженность поля $E_{\text{ср}}$ при постоянном значении автоэмиссионного тока существенно уменьшается. Например, при межэлектродном зазоре 45 мкм автоэмиссионный ток в 8 мА появляется при значе-

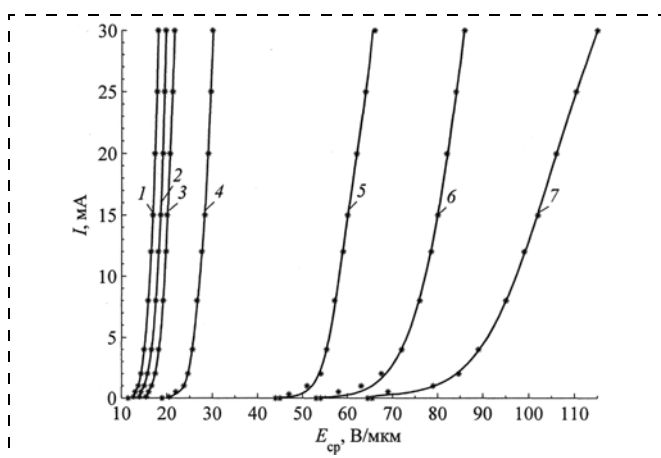


Рис. 3. Экспериментальные ВАХ микродиодов с расстояниями катод-анод $d = 45$ мкм (1); $d = 35$ мкм (2); $d = 25$ мкм (3); $d = 15$ мкм (4); $d = 5$ мкм (5); $d = 3$ мкм (6); $d = 1$ мкм (7)

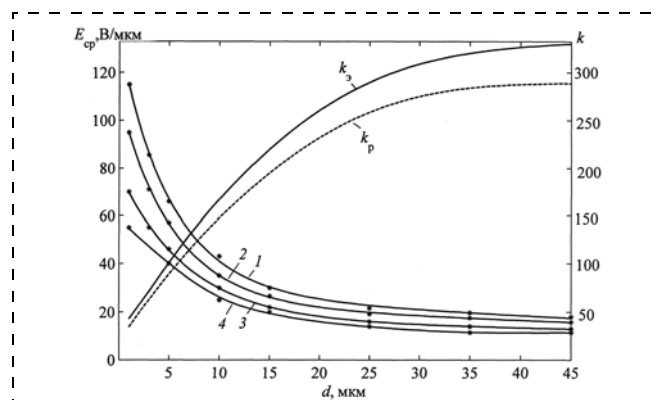


Рис. 4. Зависимость $E_{\text{ср}}$ и коэффициента усиления поля k от расстояния катод-анод ($k_{\text{э}}$ — экспериментальный; $k_{\text{р}}$ — расчетный) при различных значениях автоэмиссионного тока в диоде: 1 — $I_1 = 30$ мА; 2 — $I_2 = 8$ мА; 3 — $I_3 = 0,5$ мА (импульсный режим $\tau = 10$ мкс, $Q = 1000$); 4 — $I_4 = 0,01$ мА (непрерывный режим)

нии средней напряженности поля 16 В/мкм, а при уменьшении зазора до 1 мкм средняя напряженность достигает значения 95 В/мкм при том же токе. На рис. 4 представлены зависимости $E_{\text{ср}}$ от межэлектродного расстояния d , построенные на основе экспериментальных ВАХ микродиодов (см. рис. 3) при постоянных значениях автоэмиссионных токов.

На рис. 4 также представлена зависимость коэффициента усиления поля, значения которого получены из ВАХ, построенных в координатах Фаулера—

Нордгейма ($\lg(I/E_{\text{ср}}^2)$, $1/E_{\text{ср}}$), для указанных значений межэлектродных зазоров d . Видно, что при уменьшении зазора при постоянном автоэмиссионном токе наблюдается существенно нелинейный рост средней напряженности поля, достигающей значения более 110 В/мкм. Как видно из рис. 4, при постоянной средней напряженности поля увеличение межэлектродного расстояния может приводить к росту автоэмиссионного тока на несколько порядков ($10^3 \dots 10^4$) (рис. 4). Получение равных по значению автоэмиссионных токов при уменьшении межэлектродного зазора d требует более высоких значений средней напряженности электростатического поля, что указывает на снижение коэффициента усиления поля в эмиссионных центрах на вершинах наноострий. При фиксированной средней напряженности электростатического поля в микродиоде с увеличением зазора наблюдается рост автоэмиссионного тока пучка и соответственно средней плотности тока по площади основания катодной матрицы. Как следует из рис. 4, в экспериментальных диодах с зазорами $d \geq 2,5l_{\mu}$ (l_{μ} — период решетки) соблюдается соотношение геометрического подобия ($E_{\text{ср}} = \text{const}$).

Обращает на себя внимание тот факт, что при постоянном автоэмиссионном токе в диодах с зазорами $d < 5$ мкм наблюдаемый существенный рост средней напряженности поля ($E_{\text{ср}} > 100$ В/мкм) не приводит к нестационарным разрядным явлениям, так как мала вероятность соударения электронов с молекулами остаточных газов, что соответствует одному из принципов вакуумной микроэлектроники [5], когда значение диодного промежутка d существенно

меньше длины свободного пробега электронов, $d < \lambda$ (λ — длина свободного пробега электронов), при заданном давлении остаточных газов.

Для теоретического обобщения экспериментальных данных, представленных на рис. 3, 4, была решена задача о распределении электростатического поля в плоском микрозазорном диоде с периодической многоострийной катодной структурой. С помощью модифицированной компьютерной программы, основанной на методе конечных элементов [6], была построена модель регулярной автоэмиссионной многоострийной структуры с гладкой сферической формой вершин и численно определены значения напряженности электростатического поля вблизи вершин острий при различных расстояниях катод—анод. Условие периодичности при численном анализе в данном случае обеспечивается граничным условием $\partial U / \partial n = 0$, где U — электростатический потенциал, являющийся решением уравнения Лапласа, а производная берется по нормали к границе области. При этом значения потенциалов анода U_a выбираются из экспериментальных ВАХ микродиодов. На рис. 5 представлено расчетное распределение электростатического поля в зазоре микродиода.

Так как реальные микроострия имеют на своих вершинах наноострийный рельеф (см. рис. 2, б), обуславливающий дополнительное усиление электростатического поля, то нановыступы на вершинах микроострий можно рассматривать как наноострийную структуру второго уровня МАЭК и для этого уровня проводить аналогично первому расчет распределения электростатического поля. Для двухуровневой модели результирующий коэффициент усиления поля k определяется как произведение коэффициентов усиления для микро- и наноострий [7]:

$$k = k_\mu k_n, \quad (1)$$

где $k_\mu = E_\mu(0)/E_{\text{ср}}$ — коэффициент усиления на микроуровне; $E_\mu(0)$ — напряженность на вершине микроострия; $k_n = E_n(0)/E_{\text{ср}}$ — коэффициент усиления на на-

ноуровне; $E_n(0)$ — напряженность на вершине наноострия; $E_{\text{ср}} = U_a/d$ — средняя напряженность поля в диоде.

Следуя данным, полученным с помощью электронной и туннельной микроскопии (см. рис. 2, а, б), средний радиус вершины микроострий (1-й уровень) и наноострий (2-й уровень) составляют 0,5 мкм и 0,5 нм соответственно. Расчетные и экспериментальные значения k представлены на рис. 4.

Необходимо отметить, что по результатам расчетов распределения электростатического поля на 2-м наноразмерном уровне при расстояниях до анода 200...250 нм и более коэффициент k_n имеет постоянное значение, равное ≈ 15 .

Кроме коэффициента усиления поля важнейшим параметром автоэмиссионных катодов является эффективная площадь эмиссии. Под эффективной площадью эмиссии подразумевается суммарная площадь всех эмиссионных центров, расположенных на вершинах наноострий. Для оценки эффективной площади эмиссии по экспериментальным данным воспользуемся формулой Фаулера—Нордгейма в следующем виде:

$$S_{\text{эфф}} = \frac{I_\phi \exp\left(\frac{B_\phi^{1,5}}{E_0}\right)}{A E_0^2}, \quad (2)$$

где I — автоэмиссионный ток, А; $A = 1,54 \cdot 10^{-6}$, $B = 6,87 \cdot 10^7$ — постоянные коэффициенты; ϕ — работа выхода для углерода, равная 4,5 эВ; $E_0 = k E_{\text{ср}}$ — напряженность поля на вершинах наноострий, В/см.

На рис. 6 представлены расчетные зависимости напряженности электростатического поля E_0 в микродиодах от полярного угла θ_μ , отсчитанного от вершины конусообразного микровыступа при различных межэлектродных зазорах d с геометрическими параметрами рис. 5. Из рис. 6 видно, что при малом межэлектродном расстоянии поле на сферической вершине микровыступа падает с увеличением угла θ_μ быстрее, чем в диодах с увеличенными зазорами. Следовательно, можно утверждать, что площадь эмиссии должна увеличиваться с ростом межэлектродного зазора.

Используя экспериментальные данные рис. 4, можно определить E_0 для стартового тока автоэмиссии, составляющего 10 мкА, а затем расчетным пу-

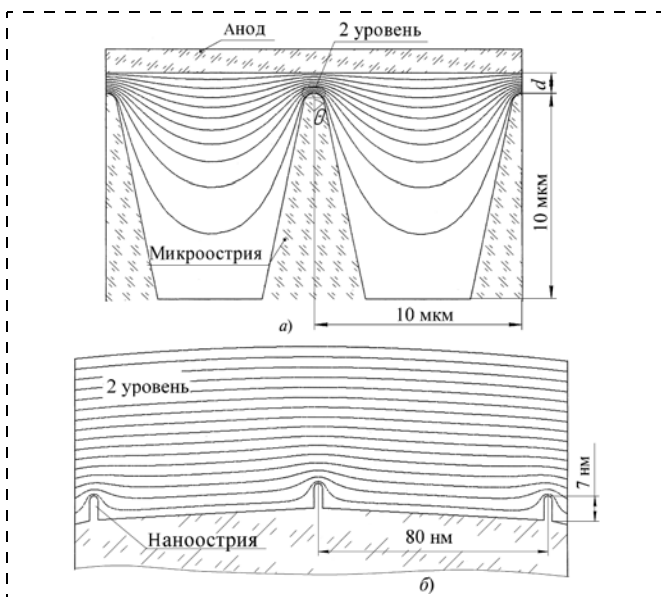


Рис. 5. Расчетная модель автоэмиссионного микродиода для 1-го и 2-го уровней с радиусом сферических вершин микроострий $r_\mu = 0,5$ мкм и наноострий $r_n = 0,5$ нм

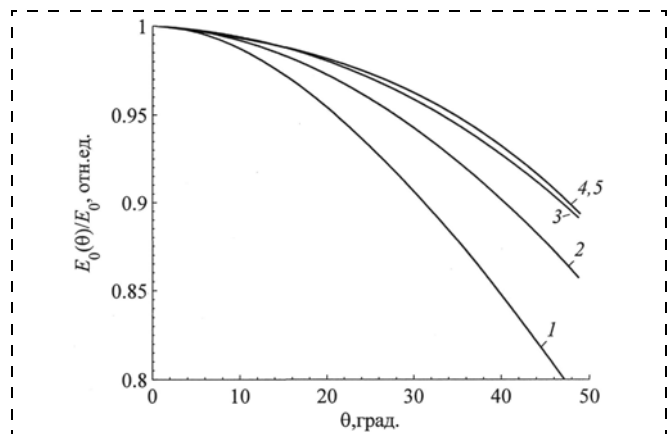


Рис. 6. Зависимость поля на сферической вершине острия от угла θ_μ при $d = 1$ мкм (1), $d = 3$ мкм (2), $d = 5$ мкм (3), $d = 25$ мкм (4), $d = 45$ мкм (5)

$I = 30 \text{ мА};$ $S_c = 10^{-1} \text{ см}^2$	$d, \text{ мкм}$	$E_{cp} \cdot 10^4, \text{ В/см}$	k_Σ	$E_0 \cdot 10^7, \text{ В/см}$	$S_{эфф}^{сумм}, \text{ см}^2$ экспериментальное	$S_{эфф}^{сумм}, \text{ см}^2$ расчетное	$j, \text{ А/см}^2$ экспериментальное	$j, \text{ А/см}^2$ расчетное
	3	86	79,5	$6,84 \cdot 10^7$	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^5$	$1,89 \cdot 10^5$
	5	65	105	$6,83 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^5$	$1,71 \cdot 10^5$
	25	21	290	$6,09 \cdot 10^7$	$11,2 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^5$
	45	18	338	$6,08 \cdot 10^7$	$11,4 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$2,63 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^5$

тем найти значение полярного угла θ_μ (рис. 6), при котором на поверхности микроострия имеет место то же значение стартовой напряженности E_0 , но уже при токе, равном 30 мА. Определив значение угла θ_μ , можно вычислить эффективную площадь эмиссии, приходящуюся на одно микроострие, по формуле

$$S_{эфф}^{tip} = 2\pi r_\mu^2 (1 - \cos \theta_\mu). \quad (3)$$

Так, для микродиода с расстоянием $d = 1 \text{ мкм}$ $S_{эфф} = 5,82 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2$ ($\theta_\mu = 51^\circ$, $r_\mu = 0,5 \text{ мкм}$). При увеличении расстояния до 25 мкм ($\theta_\mu = 59^\circ 30'$) эффективная площадь составила $7,69 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2$. Дальнейшее увеличение межэлектродного расстояния предполагает соблюдение подобия в распределении электростатического поля, как в плоском макродиоде, и $S_{эфф}$ не зависит от размера зазора. Для определения суммарной эффективной площади для двухуровневой модели катода воспользуемся очевидным соотношением

$$S_{эфф}^{сумм} = 4\pi^2 S_c N_\mu r_\mu^2 (1 - \cos \theta_\mu) N_n r_n^2 (1 - \cos \theta_n), \quad (4)$$

где S_c — площадь катодной матрицы, см^2 ; N_μ , N_n — плотности упаковок на микро- и наноровнях, см^{-2} ; r_μ , r_n — радиусы закругления сферических микро- и нановершин.

При анализе геометрических параметров реальных автоэмиссионных структур по экспериментальным данным (см. рис. 4), при фиксированном значении автоэмиссионного тока $I = 30 \text{ мА}$, применяя соотношения (2)–(4), были определены усредненные экспериментальные и расчетные значения $S_{эфф}^{сумм}$, представленные в таблице.

Отметим, что значения плотности тока в эмиссионных центрах, как по экспериментальным, так и по расчетным данным, оказались существенно ниже (см. таблицу) предельных значений ($10^8 \dots 10^9$) А/см^2 , характерных для режимов перехода от стационарной автоэмиссии к существенно неустойчивой, взрывной эмиссии. В рамках данных исследований уровень средней плотности тока по катодной матрице составил $j_{cp} = 0,3 \text{ А/см}^2$. Однако при анализе экспериментальные диоды стабильно работали при относительно более высоких значениях тока автоэмиссии 80...100 мА, что соответствовало средней плотности тока по площади основания МАЭК 1,1...1,4 А/см^2 , средней напряженности $E_{cp} = 140 \text{ В/мкм}$ при $d = 5 \text{ мкм}$ и $E_{cp} = 35 \text{ В/мкм}$ при $d = 45 \text{ мкм}$.

Расхождение теоретических и экспериментальных результатов в таблице, по-видимому, связано с тем, что в расчетной модели анод микродиода является идеально плоским. Естественно, что реальная (шероховатая) поверхность анода при малых значениях зазора существенно иначе влияет на распреде-

ление электростатического поля на поверхности многоострийного катода. Далее можно предположить, что суперпозиция распределения электростатических полей, обусловленных нанорельефами анодной и эмиттерной поверхностей, способствует реальному увеличению эффективной площади, что вероятно имело место в проведенных экспериментах.

Заключение

В результате проведенного экспериментального и теоретического анализа показано, что в автоэмиссионных микродиодах на основе многоострийных монокристаллических углеводородных катодов наблюдается существенный рост автоэмиссионного тока при увеличении межэлектродного зазора и сохранении при этом неизменного значения средней напряженности электростатического поля. Этот результат имеет важное практическое значение, так как при увеличении d вместе с ростом автоэмиссионного тока происходит увеличение $S_{эфф}$ и соответственно имеет место заметное снижение максимальной плотности тока, отбираемого в наноэмиссионных центрах, что создает возможность долговременной работы таких холодных катодов. Необходимо отметить, что в диодах при значениях микрозазора $d < 2,5l_\mu$ не выполняется закон подобия для напряжений и тока и возникают трудности с расчетом ВАХ таких микровакуумных диодов. При $d > 2,5l_\mu$ распределение электростатического поля на многоострийной поверхности микро-, нанорельефа МАЭК не зависит от d и полностью определяется микро-, нанорельефом поверхности катода.

Список литературы

1. Григорьев Ю. А. Матричные углеродные автоэмиссионные катоды — экспериментальные результаты и перспективы применения в приборах СВЧ // Материалы 10-й Зимней школы-семинара. Кн. 1 (II), Саратов, 1996. С. 143—156.
2. Гуляев Ю. В., Григорьев Ю. А., Король В. Н., Рехен Г. А. Исследование автоэмиссионных характеристик фрактальных углеродных структур // Прикладная нелинейная динамика. 2005. № 1—2. Т. 13. С. 88—97.
3. Жбанов А. И., Торгашов Г. В., Григорьев Ю. А. и др. Пределы применимости закона подобия в приборах с углеродными пленочными и матричными катодами // Современные проблемы электроники и радиофизики СВЧ. Саратов, 2001. С. 57—58.
4. Пат. 1738013. Россия. МКИН01j1/30. Способ формирования топологии преимущественно многоострийного катода. Ю. А. Григорьев, С. В. Васильковский, В. И. Шестеркин, З. А. Ярцева (Россия) № 481/937/24-21; Заявлено 09.04.90; опубл. 06.04.93.
5. Brodie I., Spindt G. A. Vacuum Microelectronics // Advances in Electronics and Electronic Physics. 1992. Vol. 83. P. 1—106.
6. Щербаков Ю. Н., Якунин А. Н. Метод построения нерегулярных треугольных адаптивных конечно-элементных сеток и его приложения // Матем. моделирование. 1992. Вып. 4. С. 109—118.
7. Solntsev V. A., Rodionov A. N. Investigation of electric field at the cathode with fractal structure of the surface // Sol State Electron. 2001. № 45. P. 853—856.

НАНОИНДУСТРИЯ — ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКЕ

Третья международная научно-техническая конференция "Вакуумная техника. Материалы и технологии" проходила в КВЦ "Сокольники" с 19 по 21 марта 2008 года при поддержке Минпромэнерго РФ, Управления радиоэлектронной промышленности и систем управления Федерального агентства по промышленности, Международной выставочной компании, Московского комитета по науке и технологиям, РГНИИ "Центр подготовки космонавтов им. Ю. А. Гагарина", ФГУП "Научно-исследовательский институт вакуумной техники им. С. А. Векшинского" (НИИ ВТ), МГТУ им. Н. Э. Баумана и МЭИ (ТУ). Основные разделы форума охватывали вопросы конструирования криогенной и криовакуумной техники, био- и нанотехнологий, а также разработки новых принципов формирования тонких пленок и методов изучения инновационных вакуумных технологий.

Неотъемлемыми компонентами индустрии современных высоких технологий являются нанотехнологии, криогеника и вакуумная техника. В работе Ю. Васильева и С. Нестерова из НИИ ВТ были подробно рассмотрены основные разделы рынка High-Tech и структурированы сведения о наноиндустриальных продуктах по данным работ 600 крупнейших организаций и фирм. Отмечен постоянный рост инвестиций в нанотехнологии — например, в 2006 году по сравнению с 2005 годом объем капиталовложений с учетом госбюджета, корпоративного и венчурного финансирования составил 121 %. Наблюдаемый опережающий рост на 33 % корпоративного инвестирования свидетельствует о заинтересованности частных компаний в развитии новых нанотехнологических сегментов и отраслей. На примерах мембранных технологий, вакуумного туннельного диода, компрессора Кнудсена и добычи на Луне гелия (^3He) был показан синтез криогенных, вакуумных и нанотехнологий, а также перспективы их развития.

Совместное исследование российских и украинских ученых было представлено в докладе О. Вольпяна (ФГУП "НИИ "Полус" им. М. Ф. Стельмаха) и А. Кузьмичева (НТУУ "Киевский политехнический институт") о проблеме получения градиентных покрытий и опыте нанесения оптических лазерных покрытий магнетронным методом. Для обеспечения заданной точности наносимых лазерных покрытий с разбросом много меньше 1 % для продукции, применяемой в телекоммуникационном оборудовании, предложена установка для нанесения многослойных и градиентных лазерных покрытий на основе мультикатодной системы импульсного магнетронного

распыления с индивидуальной обработкой неподвижных плоских и цилиндрических подложек с оптическим монитором *in situ* процесса и компьютерным управлением.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН на конференции был представлен работой И. Андреевой, А. Гурских, Е. Коростелевой и Г. Прибыткова о спеченных порошковых катодах для вакуумно-дугового и магнетронного осаждения нитридных покрытий с нанокристаллической структурой. Проведенные исследования спекания смесей различного состава способствовали созданию технологических вариантов получения порошковых катодов Ti—Al (0—65 ат. % Al), Ti—Al—Si (до 10 ат. % Si), Ti—Cu (до 12 ат. % Cu) и Ti—Si (до 15 ат. % Si) с отработкой технологических режимов, обеспечивающих фазовый состав и однородность структуры с приемлемой остаточной пористостью, не препятствующей равномерной дуговой эрозии катодов и устойчивому горению дуги. Полученные распылением спеченных катодов Ti—Si и Ti—Cu почти в 2 раза превосходят по твердости покрытия TiN (размер зерна при распылении чистого титана составляет порядка 100 нм), имеющие нанокристаллическую структуру с размером нитридного зерна 10—15 нм.

Доктор В. Шенбергер из Дрезденского Института электронно-лучевых и плазменных технологий имени Йозефа Фраунгофера представил основные направления деятельности научной организации, исследующей процессы нанесения покрытий на инструменты, детали, металлические ленты и листы, плоские прозрачные и эластичные материалы, для оптических, электрических и магнитных компонентов. Особое внимание было уделено новому технологическому процессу MAG-PECVD, схожему по многим параметрам с плазменной поляризацией, но реализуемому на магнетронно-распылительном оборудовании, что позволяет применять наносимые пленки для механической защиты компонентов, электрической изоляции, проводящих прозрачных покрытий, для оптических применений и в качестве прозрачных диффузионных барьеров для инкапсуляции оптоэлектронных компонентов.

Универсальная вакуумная установка для нанесения покрытий из многокомпонентных материалов, в том числе в наноструктурном состоянии, и получения нанокластерных порошков создана трудом большого коллектива ученых из ФГУП "ВНИИИМ им. академика А. А. Бочвара" и ОАО "МЭШ плюс". На установке ВУ-ВСМ 600/4 (МЭШ-60) удалось реализовать концепцию базового перестраиваемого технологического комплекса по типу механообработывающего центра. Эта установка сопоставима по

производительности с гальванической ванной для осаждения покрытий электрохимическим методом.

Наноструктурированные алмазные пленки рассматривались в работе А. Талиса, М. Самойловича и А. Белянина (ЦНИТИ "Техномаш"). Исследование алмазных поликластерных пленок плазменными методами, включая методы нагретой нити, ВЧ и на постоянном токе диодное и магнетронное распыление, тлеющий и дуговой разряды, близкими к электронно-циклотронному резонансу плазменными СВЧ и ВЧ разрядами, и распыление графитовой мишени ионным пучком позволили установить факт покластерного роста кристаллов, а не помоллекулярного или поатомарного формирования, предполагавшегося ранее.

Разработка технологии биоцидной одежды с использованием наночастиц металлов, проведенная В. Слепцовым, З. Козиндой, М. Парыгиной и Т. Подгаевской в ОАО "ЦНИИ швейной промышленности" и МАТИ совместно с ООО "Фрактал" проводилась в развитие основных направлений применения нанотехнологий в легкой промышленности. При нанесении металлических наночастиц текстиль приобретает активность по отношению к дрожжевому грибку и кишечной палочке, грамположительным и грамотрицательным бактериям, что позволяет их применять в экстремальных условиях и для лечебных учреждений.

В ходе совместной работы С. Симакина (НИИ ВТ) и Г. Кузнецова (МИСиС) по неразрушающим методам контроля ионно-плазменных процессов осаждения и травления микро- и наноразмерных гетерокомпозиций была построена феноменологическая модель возникновения и изменения в процессе ионно-плазменной обработки ионно-индуцированных токов и получена их зависимость от времени травления пленок диэлектриков (Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiO_2 и AlN) толщиной от 100 до 500 нм ионами Ag и реактивных газов с плотностью тока до 1 мА/см^2 и энергией до 1 кэВ. Развитием темы Е. Митрофановым (НИИ ВТ) явились ионно-плазменные технологии формирования наноразмерных гетерокомпозиций, реализуемые базовой вакуумной установкой с источником ионов и холодным катодом "Радикал" и магнетроном МАГ-5 постоянного тока, позволяющие, в частности, получать соединения Ti_xN_y , Ti_xO_y , Ti_xN_z , Ti_xO_y и Ti_xC_y .

Подробный анализ технологий изготовления и классификации нанотрубок и нановолокон предложил Ю. Балаклиенко из НИИ ВТ. Указав на отсутствие терминологического единства в наноиндустриальной сфере и необходимость разработки нормативно-правовой базы по нанотехнологическим стандартам, докладчик сообщил о проведенных

экспериментах по рафинированию углеродных наноматериалов от зольных примесей методом термовакуумной обработки, в ходе которых при остаточном давлении до 10 Па и температуре до 1900°C возможно получение продукта с чистотой не менее 99,9 %.

Изучение высокоомогенных нанотехнологий в работе И. Зотова, В. Романько и П. Мироевского сопровождалось описанием проектируемой линейки опытно-промышленных гомогенизаторов от 200 кг/ч до 10 т/ч с использованием эффективных СВЧ-установок для объемного прогрева и инициирования химико-физических реакций. При максимально равномерном распределении исходных компонентов в смеси исключаются местные прожиги и обеспечивается требуемое поглощение СВЧ-энергии, способствуя повышению прочности бетонных изделий в 2 и более раз.

Синтез науки и производства был продемонстрирован в совместном исследовании В. Елинсон (МАТИ), В. Севастьянова (ФГУ "НИИ трансплантологии и искусственных органов") и М. Юровской (Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова). Изучение биологически активных полифункциональных материалов на основе полимеров с наноструктурированной поверхностью позволило обобщить результаты ионно-плазменной обработки поверхности и впервые выявить пороговый характер зависимости антимикробной активности полимерного материала от средней квадратичной шероховатости его поверхности.

В работе В. Елинсон (МАТИ), Р. Нежметдиновой (МАТИ, НИИ ВТ), С. Нестерова (НИИ ВТ) и Н. Овчинниковой (МГУ им. М. В. Ломоносова) был представлен обзор по геометрическим характеристикам поверхностей полимерных материалов, модифицированных органическими производными фуллерена [60]. Как было показано в ходе анализа изменений характеристик топографии поверхности для представленных образцов, отличия в структуре поверхности покрытия обусловлены механизмом ее предварительной обработки ионно-плазменными методами.

Опыт создания англо-русского и русско-английского словаря по нанотехнологии поделились Е. Беляева, С. Нестеров и В. Романько (НИИ ВТ). Как неоднократно подчеркивалось в докладе, единство терминологии и формирование понятийного аппарата являются ключевыми факторами в развитии наноиндустриального образования в РФ, поэтому предлагаемый словарь может способствовать расширению научных связей и росту инновационного потенциала российских вузов и промышленных предприятий.

Л. С. Раткин, канд. техн. наук

Уважаемые авторы!

Решением ВАК Минобразования России ежемес- сячный научно-технический журнал "Нано- и мик- росистемная техника" (Nano- i mikrosistemnaa tehni- ka ISSN 1813-8586) включен в перечень ведущих ре- цензируемых научных и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук (Бюллетень ВАК Минобразования России, 2003, № 2 и после- дующие редакции).

Архив полнотекстовых версий статей с 1999 г., аннотации на русском и английском языках нахо- дятся в свободном доступе на сайтах журнала — <http://www.microsystems.ru>. и научной электронной библиотеки — <http://elibrary.ru>.

Публикация статей в журнале бесплатная.

При подготовке рукописей статей просим руко- водствоваться следующими рекомендациями.

Обязательными элементами оформления статьи являются:

- индекс УДК;
- заглавие;
- инициалы и фамилии авторов;
- ученые степень и звание;
- название организации (полное в соответствии с последней редакцией устава);
- должность;
- аннотация;
- ключевые слова;
- E-mail.

Объем статьи, предлагаемой к публикации, не должен превышать 15 страниц машинописного тек- ста, напечатанного на белой бумаге (формата А4) на одной стороне листа через два интервала (не более 30 строк и 60 знаков в строке на странице, шрифт размером 12...14).

В объем статьи входят:

- текст;
- иллюстрации;
- таблицы;
- библиография.

В редакцию статья представляется в двух экзем- плярах (один экземпляр для получения рецензии):

- текст статьи, подписанный всеми авторами с ука- занием даты представления;
- фамилии, инициалы авторов и название статьи на русском и на английском языке;
- аннотация, размером не более 5—7 строк, на рус- ском и английском языках;
- ключевые слова на русском и английском языках;

- иллюстрации, подписанные на обороте каранда- шом с указанием фамилии автора, номера иллю- страции и названия статьи;
- перечень подписуемых подписей;
- сведения об авторах (фамилия, имя, отчество, ученые степень и звание, место работы — назва- ние организации (полное в соответствии с по- следней редакцией устава), занимаемая долж- ность, домашний и служебный адреса и телефо- ны, факс и E-mail);
- экспертное заключение о возможности публика- ции статьи в открытой печати.

Формулы, буквенные обозначения, цифры, знаки и их расположение должны быть четкими и различ- имыми.

Иллюстрации выполняются с учетом последую- щего воспроизведения их средствами оперативной полиграфии (с использованием сканера): штрихо- вые (чертежи, схемы, графики, рисунки) — про- граммно, с использованием графических редакто- ров, или вручную (черной тушью или пастой) на бе- лой плотной бумаге; тоновые (фотографии) — на ма- товой бумаге с высокой контрастностью.

Список литературы составляется по порядку ссы- лок в тексте и оформляется следующим образом:

- для книг и сборников — фамилии и инициалы ав- торов, полное название книги (сборника), город, издательство, год и желательно общее число стра- ниц;
- для журнальных статей — фамилии и инициалы авторов, название статьи, название журнала, год, том, номер и номера страниц;
- если число авторов более четырех, то необходимо указать первых трех со словами "и др.";
- ссылки на иностранную литературу следует пи- сать на языке оригинала без сокращений.

Статьи, набранные на компьютере, желательно представлять как в виде распечатки на принтере (ри- сунки на лазерном принтере), так и в электронном виде, выполненном в текстовом редакторе Microsoft.

Статьи направлять по адресу: 107076, Москва, Стромынский пер., 4, издательство "Новые техноло- гии", редакция журнала "Нано- и микросистемная техника". Тел./факс (495)269-55-10; электронные версии направлять по адресу: nmst@novtex.ru.

Оформить подписку на журнал можно по катало- гу Агентства "Роспечать" (индекс 79493) и по объ- единенному каталогу "Пресса России" (индекс 27849).

Требования к статьям соответствуют решению Президиума ВАК России от 7 марта 2008 г. и системе Российского индекса научного цитирования.

CONTENTS

Potapov A. A. *Conceptual Bases of Projecting Nanosystems* 2

Conceptual positions of nanoproject as the stage previous nanodesigning are stated. Are considered most perspective directions of researches in the field of theoretical and methoded maintenance of nanoprojecting.

Keywords: conception, nanoprojecting, nanodesigning, mechanosynthesis, nanosystem, atom.

Glukhova O. E. *Thin Carbon Tubular Nanocluster in a Homogeneous Electrostatic Field*. 8

The mathematical model carbon tubular nanocluster (CTN) in an external homogeneous electrostatic field is developed. Atom and electronic structures CTN (3,3), (4,4), (5,5) length 1–10 nm, work function in a field with $F = 3\text{--}12$ V/nm, polarizability, the ponderomotive force of the field are calculated. It is shown, that in a homogeneous electrostatic field work function of CTN decreases. An electric field of 6,5–10 V/nm and orientation CTN are certain optimum, for these decrease in work function will be maximal.

Keywords: carbon tubular nanoclusters in electric field, work function, ponderomotive force, polarizability of carbon tubular nanoclusters.

Doroshevich V. K. *Requirements to Maintenance of Quality and Management of Technological Process of Manufacturing of Microcircuits* 13

In article requirements to led technological process of manufacturing of microcircuits with the usual and raised degree of quality, and as economic purpose.

Keywords: technological process, microcircuit, degree of quality the control.

Potygalova A. S. *Modifications of Reduction Techniques and Connection between Them* 15

Modifications of node-elimination reduction technique (TICER) and Krylov-subspaces projection technique (PRIMA) are presented in this paper. These model-order reduction methods are necessary for an efficient analysis of integrated circuits. Connection between TICER and pole-analysis congruence transform method (PACT) is demonstrated. The paper describes a deflation technique and a sparsification step for PRIMA. Proposed modifications of PRIMA algorithm are necessary for stable and efficient model reduction.

Keywords: model order reduction, circuit simulation, Krylov-subspace, node-elimination reduction, deflation, sparsification.

Spirin V. G. *Resistance Electrode Thin-Film Resistor* 19

The physical and mathematical models of electrode impedance for the thin-film resistors of rectangular and interdigital shapes are presented in this work. The impact of electrode impedance on the manufacturing and temperature errors is estimated.

Keywords: electrode impedance for the thin-film resistors, mathematical models.

Neveshkin A. A., Rusanova T. Yu., Gorin D. A., Shtykov S. N., Klimov B. N. *Preparation of Calix[4]Resorcinarenes Nano-dimensional Films by Combination of Polyionic Self-Assembly and Langmuir–Blodgett Techniques*. 24

It has been shown that the combination of films producing by polyionic self-assembly method and Langmuir–Blodgett technique on single-crystal silicon substrates is possible. The transfer of aminomethylated amphiphilic calix[4]resorcinarenes monolayers from pure water and subphase containing cuprum (II) ions to silica substrates with and without modification by cationic and anionic polyelectrolytes was investigated. The presence of polyelectrolyte layer was obtained to increase the transfer ratio of Langmuir monolayers.

Keywords: calix[4]resorcinarene, polyionic self-assembly, Langmuir–Blodgett technique, polyelectrolyte.

Voshchinskii E. A., Voshchinskii Yu. A., Gorelik V. S., Zlobina L. I., Samoylovich M. I., Sverbil P. P. *Transmission Spectra of Artificial Opals, Infiltrated with Liquid*. 27

The results of experimental investigations of transmission spectra in visible region of artificial opals, infiltrated with ethanol, are presented. Narrow band with minimal transmittance (about 0,01 %) has been observed in these spectra. Observed properties of transmission spectra may be used for realizing narrow band optical filters and selective mirrors for laser systems.

Keywords: opal, transmission spectra, forbidden photonic band, negative index of refraction, selective filter.

Teplova T. B. *Physical-Technological Principles of Receipt of the Nanometric Relief of Surface at Treatment of Hard Fragile Materials for Electronic Technique* 33

Solid brittle materials and minerals (such as diamond, leikosapphire) are adapted in microelectronics for preparing the base layers. Quasi-plastic grinding makes it possible to simulate the surface of high quality with the roughness of 1–10 nm without the polishing. The acoustic fluctuations, generated by billet in the working process, can be used for the control of working process, and also can be used for control of quality of the finished surface of the materials of electronic engineering technique.

Keywords: nanometric relief, hard fragile materials, surface, polishing.

Prosyanyuk V. V., Sigeikin G. I., Suvorov I. S., Koledinskiy G. M. *Miniature Reserve Power Supplies Based on Energy Repleted Condensed System* 37

Perspective special techniques are needed in miniature reserve power supplies with high specific energy density. The most perspective for miniaturizing are the batteries of high-temperature galvanic elements, which electrodes are made from heterogeneous low-gas energy condensed systems. They are widely used for power supply of different on-board mechanisms and emer-

gency warning. Also they are the base of a new reserve power supplies class based on thermic chemical power supplies, energy storage, etc. Their specific (volume and mass) characteristics may be significantly improved by using active materials with nano-size particles.

Keywords: direct conversion of chemical to electrical energy, high temperature galvanic element, gasless exothermic interaction, nanostructured electrolyte material.

Belosybov E. M., Belosybiva N. E. *Thermal Stability Increasing of the Capacitive Thin-Film MEMS Structures* 41

The design concepts of making the capacitive thin-films MEMS structures with higher stability against temperature and vibration acceleration are described. Implementation of these concepts, enabling to increase the MEMS structure stability of the capacitive thin-film pressure sensors against temperature and vibration acceleration, is presented.

Keywords: capacitive thin-film MEMS structures, temperature, vibration acceleration, conductor, conductive pad, electrode.

Matveev V. V., Raspopov V. Ja. *Sampling of Orientation of Topol Ogy of the Microgyroscope on the Sheet of Single-Crystal Silicon* 44

Agency of orientation of topology of micromechanical gyroscope $R-R$ of type in crystallographic planes (100), (110), (111) on its dynamic characteristics is in-process examined. In paper it is illustrated, along what directions extremes of key parametres of a micromechanical gyroscope lay.

Keywords: a micromechanical gyroscope, anisotropy of mechanical properties.

Grigoryev Yu. A., Shalaev P. D., Bourtsev A. A., Pimenov V. G., Rehen G. A. *A Study of Vacuum Field Emission Array Microdiode with the Varying Gap* 47

The theoretical and experimental investigations of $I-V$ characteristics of vacuum field emission array carbon microdiodes with the varying gap distance between electrodes were carried out in this paper. It was shown that increasing gap at the permanent average electric field given a high growth of the field emission current and also increased the effective emitting areas. Under such conditions the current density in the field emission centers was being significantly reduced. The field emission array cathode with tip density $N = 10^6 \text{ cm}^{-2}$ was employed.

Keywords: multi-tip field emission array cathode, fractal structure, gap distance between electrodes, glass-like carbon, field enhancement factor, effective emitting area, current density.

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(495) 269-5510.

E-mail: it@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1. Телефон редакции журнала **(495) 269-5510. E-mail: it@novtex.ru**

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер *Т. Н. Погорелова*. Технический редактор *Е. М. Патрушева*. Корректор *Е. В. Комиссарова*

Сдано в набор 19.05.2008. Подписано в печать 23.06.2008. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,86 Уч.-изд. л. 8,69. Заказ 688. Цена договорная

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