

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Цель лекции: *ознакомление с курсом, изучение видов функциональных структур в приборостроении.*

1.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДЕЛИЯХ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Развитие приборостроения, основанное на электронной элементной базе, можно разделить на ряд исторических этапов рис.1.1.

Начальный этап развития электроники начался с 1904 г. когда английский ученый Флеминг сконструировал электровакуумный диод для детектирования высокочастотных колебаний. В 1907 г. был разработан вакуумный триод, что позволило не только детектировать, но и усиливать электрические сигналы.

Первым поколением элементной базы электроники считаются электровакуумные лампы, применявшиеся в качестве активных элементов приборостроения. Вторым поколением элементной базы приборостроения являются дискретные полупроводниковые приборы (диоды, транзисторы и пр.).

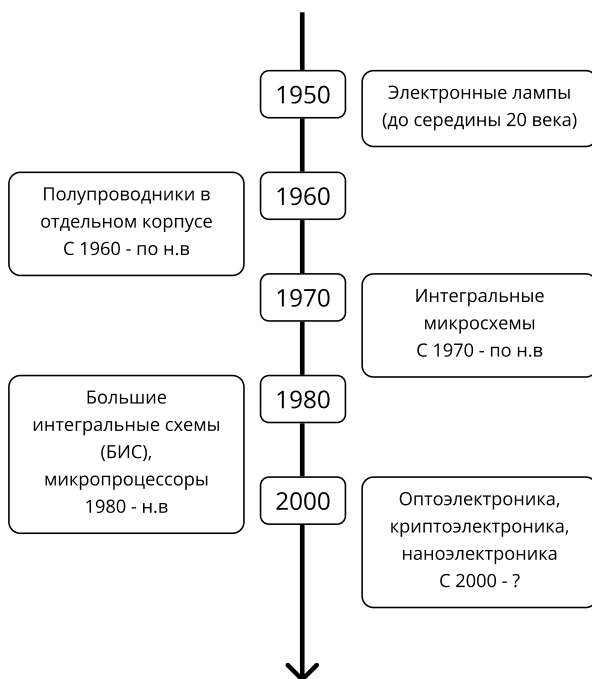


Рис. 1.1. Классификация поколений элементной базы приборостроения

В 1948 г. американские ученые У. Шокли, Дж. Бардин и У. Браттейн изобрели биполярный транзистор. Это явилось знаменательной вехой в истории развития электроники и приборостроения, поскольку полупроводниковые приборы резко снизили энергопотребление и массогабаритные характеристики электронных устройств.

Третьим поколением элементной базы приборостроения являются интегральные микросхемы (ИМС), предложенные в 1958 г. Робертом Нойсом и Джеком Килби. Интегральными микросхемами стали называться микроэлектронные устройства, рассматриваемые как единое изделие, имеющее высокую плотность расположения элементов, эквивалентных элементам обычной электронной схемы. В промышленности они стали широко применяться с 70-х годов прошлого века.

Четвертым поколением элементной базы приборостроения являются большие интегральные схемы (БИС), представляющие собой интегральные схемы с большой степенью интеграции. Эти схемы стали широко применяться 80-х годах прошлого века.

Следует особо отметить принципиальный технологический момент: групповой (интегральный) способ производства микросхем обеспечил микроэлектронике преимущество перед другими областями электронной техники. Микроэлектроника и в настоящее время формирует практически всю элементную базу современного приборостроения.

Начало 21-го века совпало с рождением наноэлектроники, оптоэлектроники и криоэлектроники. Это считается началом пятого поколения элементной базы приборостроения. Все возрастающая степень интеграции изделий микроэлектроники привела к тому, что размеры отдельных элементов электронных приборов лежат в диапазоне 100–10 нм и даже меньше. При таких малых линейных размерах элементов приборов физические принципы, явления и привычные теоретические модели теряют силу и начинают проявляться в полной мере квантовые эффекты. По всей видимости, в недалеком будущем, инженеры создадут квантовые интегральные схемы, основными элементами которых станут квантовые точки, квантовые проводники, квантовые ямы, транзисторные структуры на основе квантовых размерных эффектов и устройств с управляемой интерференцией электронов.

Производство изделий приборостроения является одним из самых технологически сложных процессов, в котором используется большинство из известных методов получения, обработки и модификации материалов. Эти технологические процессы можно классифицировать по физико-химическим основам: механический, термический, химический, полевой. По виду процесса: удаление, нанесение, модифицирование. По характеру протекания процессов: всеобщий, локальный, селективный, избирательный, анизотропный. По способу активации: термическая, магнитная, электромагнитная, акустическая, химическая, электрохимическая, оптическая.

Одним из базовых и весьма ответственных процессов, влияющих на параметры готового изделия, является получение исходного материала, например полупроводника.

Полученный материал сначала доводится специальными приемами до нужной чистоты, а затем из этого сверхчистого материала формируется монокристаллическая структура в виде цилиндра. Затем этот цилиндр режется на тонкие пластины, которые обрабатываются сначала механически, затем химически или электрохимически до получения заготовки с необходимыми исходными параметрами.

Практически после каждого технологического этапа осуществляют процесс очистки поверхности заготовки, применяя для этого механические, ультразвуковые, химические методы.

После получения заготовки (полупроводниковой пластины) с необходимыми параметрами на ней методами фотолитографии, эпитаксии, диффузии, вакуумного напыления, ионного травления и т.п. формируют полупроводниковые структуры.

Далее осуществляется разделение пластин на отдельные кристаллы с последующей их установкой в корпуса полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов, микросхем и т.п.). Каждому поколению элементной базы свойственно появление новых технологий. Так, например, для изготовления транзистора необходима технология получения сверхчистых веществ в виде монокристаллической структуры с последующим ее легированием.

Для производства микросхем необходимо было разработать технологии вакуумного напыления, фотолитографии, эпитаксии и пр.

1.1.2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ И МАТЕРИАЛАХ

На сегодняшний момент в приборостроении применяются различные функциональные структуры и материалы.

Предметом изучения функциональных структур является изучение различных *структурных материалов*, структурных *объектов* (*макро-, микро-, - и т.п.*), способов их совмещения, а также исследование свойств полученных функциональных структур в различных условиях.

В качестве материалов функциональных структур могут выступать различные функциональные материалы (рисунок 1.2).

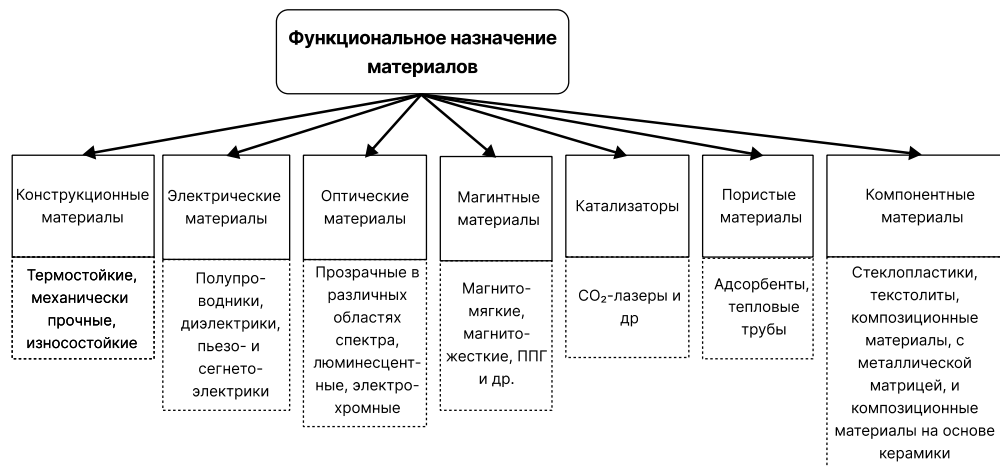


Рис. 1.2. Классификация функциональных материалов

Композитными называют материалы, состоящие из нескольких слоев: слоя-наполнителя и слоя-матрицы, основы. Сочетание в одном материале слоев с разными свойствами позволяет получить новый продукт с качествами, отличными от характеристик каждого слоя в отдельности [1-3].

Под материалами (кристаллическими, композитными, фазными, волокнистыми, пористыми и т. д. [2-8] принято понимать материалы, основные структурные элементы (кристаллиты, волокна, слои, поры) которых не превышают так называемой *технологической границы* – 100 нм (1 нм = 10^{-9} м), по крайней мере в одном направлении¹. Ряд исследователей высказывает мнение, что верхний предел (максимальный размер элементов) для структур должен быть связан с неким критическим характерным параметром: длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов/доменных стенок, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций, длиной волны де Бройля и т. п. В задачу исследований входит установление многообразных связей между свойствами и структурой материалов с выявлением оптимальных структур, что осуществляется в тесной связи с технологией изготовления и последующей эксплуатацией структурных материалов.

¹ Здесь не рассматриваются традиционные материалы (например, дисперсно-упрочненные или обычно деформируемые), в структуре которых мелкие элементы занимают незначительный (не более 10%) объем.

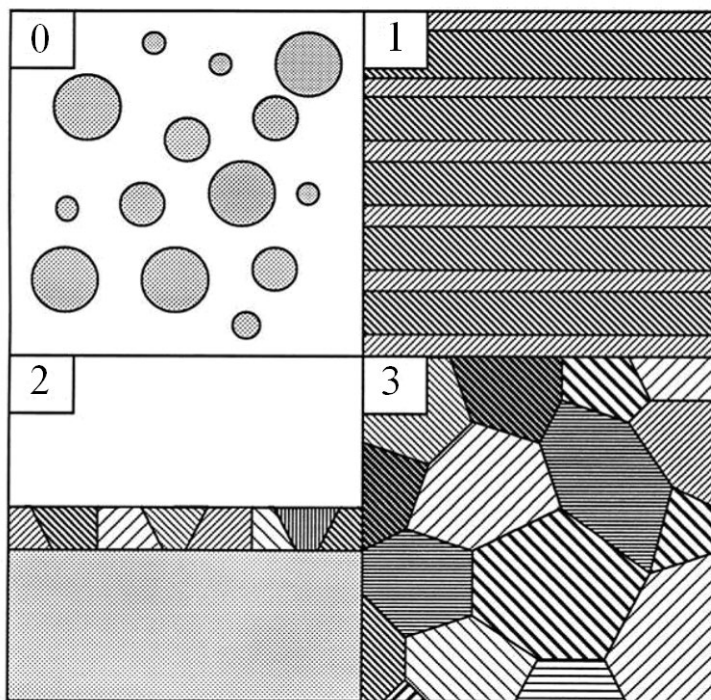


Рис. 1.3. Функциональные структуры различной размерности

Общепринятым подходом к определению малоразмерных объектов является положение о том, что к ним относятся такие объекты, размеры которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляют примерно 0,1–100 нм [3] – это так называемые малоразмерные объекты. Стоит отметить, что объекты, имеющие малые (менее 100 нм) размеры могут быть разделены на *нульмерные*/квазинульмерные (квантовые точки, сфероидные частицы), *одномерные*/квазиодномерные (квантовые проводники, трубки), *двухмерные*/квазидвухмерные (тонкие пленки, поверхности разделов) и *трехмерные*/квазитрехмерные (многослойные структуры с размерными дислокациями, сверхрешетки, кластеры) по количеству направлений, в которых линейные размеры $L \gg 100$ нм. Также особое место занимают структуры с дробной размерностью D (фракталы) $1 < D < 2$ или $2 < D < 3$ (гетероструктуры, квази-решетки из квантовых точек и квантовых ям) [3]. Соответствующий подход применим и к структурам, только в случае структур речь идет о структурных элементах (рис. 1.3). Размерные характеристики некоторых современных систем даны в табл. 1.1 [1-25].

Таблица 1.1

Пространственные масштабы современных систем

Объект	Параметр объекта	Величина параметра	Дополнения и комментарии
1	2	3	4
Макро: > 1 мм		(мм)	
Чипы, интегральные микросхемы	Характерный размер	0,1–1	Интеграция макро-, микро- и технологий электроники
Сердце взрослого человека	Характерный размер	100	Интеграция макро-, микро- и технологий миокарда
Мобильные компьютеры, мобильные телефоны и т. д.	Характерный размер	100	Интеграция макро-, микро- и технологий электроники
Микро: 1–10 ³ мкм		(мкм)	
Топологические элементы интегральных схем	Характерный размер	0,1–1,0	Технологии
Клетки крови	Характерный размер	7	Внутрисосудистые - и микророботы
Клетки сердца	Характерный размер	50	Визуализация трансмембранного потенциала на клеточном уровне
Микромеханический акселерометр	Характерный размер	500	Интеграция микро-механических и механических технологий электроники
: 1–10 ³ нм		(нм)	
Атомы	Диаметр атомов: Si Ge	0,236 0,246	Разрешение просвечивающей электронной микроскопии < 0,2 нм
Кристаллическая решетка	Постоянные решетки: Si GaAs Ge	0,543 0,565 0,566	Электронная микроскопия полупроводниковых гетероструктур
Фуллерен	Размер	0,714	Электронная микроскопия углеродных материалов

Продолжение табл. 1.1

Нуклеотиды	Размеры: цитозин фосфат (наим. аминокислота ДНК)	0,81	
	гуанин фосфат (наим. аминокислота ДНК)	0,86	
Сканирующий туннельный микроскоп	Расстояние между зондом и поверхностью материала	~1	
Углеродные трубки однослойные	Диаметр	1–5	Элементы электроники
Зондовая литография	Ширина линии	5–15	Элементы электроники
Пористые полупроводники	Размеры кристаллов	10–100	Нелинейные оптические преобразователи
Квантовые точки	Размеры	1–10	Элементы электроники
Квантовые проволоки	Сечение	$< 10 \times 10$	Элементы электроники
Квантовые ямы	Размеры	10–100	Элементы электроники
Фотонные кристаллы	Период изменения показателя преломления	100–500	Элементы интегральных оптических волноводов
Одномерные волноводные структуры с фотонными запрещенными зонами (брэгговские решетки)	Период изменения показателя преломления	100–500	Волоконно-оптические сенсоры, компоненты волоконно-оптических линий связи со спектральным уплотнением, оптические линии задержки
Периодические доменные структуры в сегнетоэлектрических кристаллах	Период изменения спонтанной поляризации	500–3000	Нелинейно-оптические устройства преобразования частоты света
Переход Джозефсона	Ширина барьера: высокотемпературные сверхпроводники, низкотемпературные сверхпроводники	~1	Элементы электроники
		30–70	
Сверхпроводники	Длина когерентности куперовских пар электронов: высокотемпературные сверхпроводники, низкотемпературные сверхпроводники	0,1–1,5	
		3–800	

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4
Сверхпроводниковый элемент	Толщина активной области на монокристаллической подложке	100	Элементы электроники
Датчики перемещений	Чувствительность	5–100	Элементы механики
Клеточная мембрана	Толщина	7	Трансмембранный потенциал

Изучение структур и материалов, как направление технологических изысканий, базируется на нескольких фундаментальных и прикладных науках, а также на исследовательских методиках, видение иерархии которой дана на рис. 1.4. Основой являются такие фундаментальные науки, как физика, химия и биология, на стыке которых находятся несколько интегративных направлений: квантовая теория (описывающая способы поведения и взаимодействия элементов структур в метровом диапазоне), физическое материаловедение (точнее, его часть, изучающая свойства материалов), физика и химия вероятности (поскольку законы поведения материи приобретают не детерминированный, а вероятностный характер), химический синтез, биохимия и молекулярная биология (описывающие структуры биологического происхождения и химические процессы синтеза структур и протекающие в самих структурах). Современная методология экспериментальных исследований предполагает также наличие моделей (в идеале адекватных компьютерным) исследуемых структур, а также методов получения информации о свойствах и структуре моделируемых объектов.

В ряде изданий, монографий и статей [1, 9–24] изложены сведения о технологии, структуре, свойствах и применении материалов и структур, однако здесь приведено лишь описание отдельных представителей классов и не отражены в полной мере особенности современного структурного направления технологии в целом (рис. 1.4). Чем же обуславливается современный интерес к технологии вообще и к исследованию структур в частности?

С одной стороны, современные технологии позволяют получать принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превышающими их современный уровень. Это первостепенно важно для создания новой элементной базы для выпуска устройств будущего, независимо от физических принципов их функционирования.

С другой стороны, технология является весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, технологии, направлений в области интеллектуальных/самоорганизующихся систем, высокотехнологичной компьютерной техники и т. д.

Наконец, решение проблем технологии, в первую очередь исследовательских, выявило множество пробелов, как в фундаментальных, так и в техноло-

гических знаниях. Все вышеперечисленное способствует концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

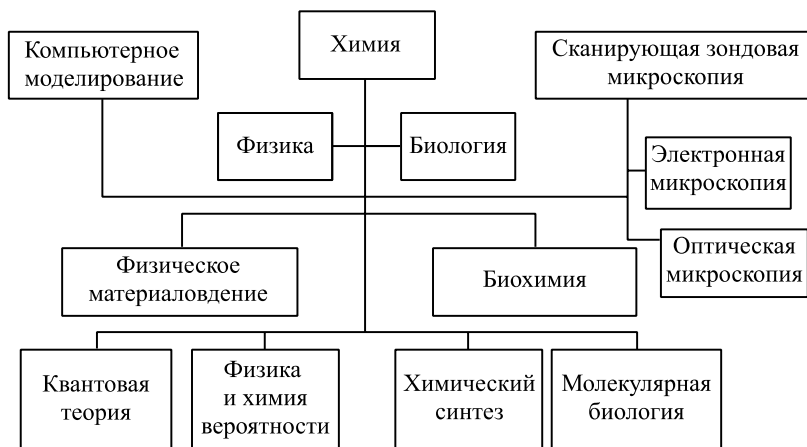


Рис. 1.4. Научный базис приборостроения

Если говорить о материалах, то среди некоторых исследователей [14, 25] принято выделять несколько основных разновидностей материалов:

- консолидированные материалы;
- полупроводники;
- полимеры;
- биоматериалы;
- фуллерены и трубки;
- частицы и порошки;
- пористые материалы;
- супрамолекулярные структуры.

Консолидированные материалы – компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами, например, порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Полупроводники, полимеры и биоматериалы могут быть в изолированном и, частично, в смешанном (консолидированном) состоянии.

Фуллерены и трубки стали объектами изучения с момента открытия (Н. Крото, Р. Керлу, Р. Смолли, 1985) новой аллотропной формы углерода – кластеров C_{60} и C_{70} , названных фуллеренами. Более пристальное внимание новые формы углерода привлекли к себе, когда были обнаружены углеродные трубки в продуктах электродугового испарения графита (С. Ишима, 1991).

Частицы и порошки представляют собой квазинульмерные структуры различного состава, размеры которых не превышают в общем случае технологической границы. Различие состоит в том, что частицы имеют возможный изолированный характер, тогда как порошки – обязательно совокупный. Похожим образом *пористые материалы* характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

Супрамолекулярные структуры – это структуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Из вышеперечисленного видно, что различные материалы и структуры различаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам. Их объединяет характерный малый размер элементов (частиц, зерен, трубок, пор), определяющий структуру и свойства.

Если говорить о материалах в целом, то одной из важных особенностей их структуры является обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков – линий встречи 3-х зерен).

Схема тройного стыка, образованного зернами в виде тетраэдрических додекаэдров, приведена на рис. 1.5, а; на рис. 1.5, б представлена зависимость общей доли поверхностей раздела, а также доли собственно межзеренных границ и доли тройных стыков от размера зерен.

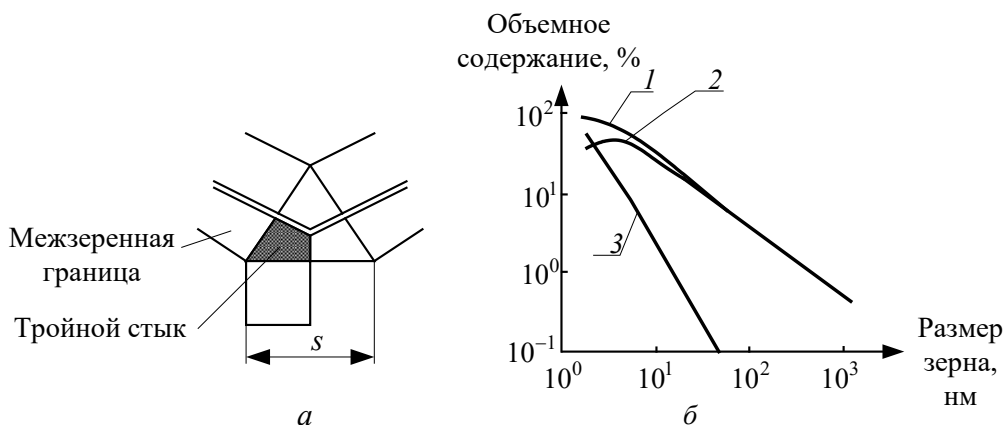


Рис. 1.5. Схема тройного стыка (а) и влияние размера зерна (б) на общую долю поверхностей раздела (1), долю межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) при $s = 1$ нм [26]

Общая доля поверхностей раздела составляет:

$$V_{\text{пр}} = 1 - \left[\frac{(L-s)}{L} \right]^3 \sim \frac{3s}{L}; \quad (1.1)$$

доля собственно межзеренных границ:

$$V_{\text{МГ}} = \frac{[3s(L-s)^2]}{L^3}; \quad (1.2)$$

и соответственно доля тройных стыков:

$$V_{\text{ТС}} = V_{\text{пр}} - V_{\text{МГ}}, \quad (1.3)$$

где: L – размер зерна, s – ширина границы (приграничной зоны).

Одной из наиболее распространенных классификаций для основных типов структур неполимерных материалов является известная классификация Г. Глейтера [6]. По химическому составу и распределению фаз выделяются четыре типа структуры (табл. 1.2): однофазные, статические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные. Также можно выделить три типа структуры по форме: пластинчатую, столбчатую и содержащую равноосные включения. Здесь учитываются также возможности сегрегации на межкристаллитных границах. Наиболее распространены одно- и многофазные матричные и статические объекты, столбчатые и многослойные структуры (в большинстве случаев – для пленок).

Таблица 1.2

Классификация консолидированных материалов

Хим. состав Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статистическое		Матричное
Идентичные границы	Неидентичные границы			
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Жизнеспособной также представляется двухбазисная классификация двумерных структур (НРС), представленная на рис. 1.6.

Здесь одно направление классификации (по базису) отражает различие происхождения структур, другое (по топологии) разделяет структуры по непрерывности. Подробнее эти направления представлены в табл. 1.3 и 1.4.

Отдельную нишу, с точки зрения применения в электронике и фотонике, занимают такие материалы, как композиты, керамика, пористые материалы, сверхпроводящие материалы, а также электромеханические системы (НЭМС/NEMS).

Композиты определяются наличием четкой границы разделов элементов, объемным сочетанием компонентов, а также тем, что свойства композиции шире, чем свойства совокупности компонентов. По характеру связности структурных элементов композиты делятся на матричные (один компонент – матрица, другие – включения), каркасные (компоненты – взаимопроникающие жесткие монолиты) и однокомпонентные поликристаллы (структурные элементы – одно вещество с разной ориентацией главных осей анизотропии). По форме структурных элементов композиты делятся на волокнистые, зернистые и слоистые. По объемному расположению структурных материалов – регулярные и стохастические. Некоторые свойства описаны в работе [27]. В электронике применимы в основном сегнетоэлектрики.

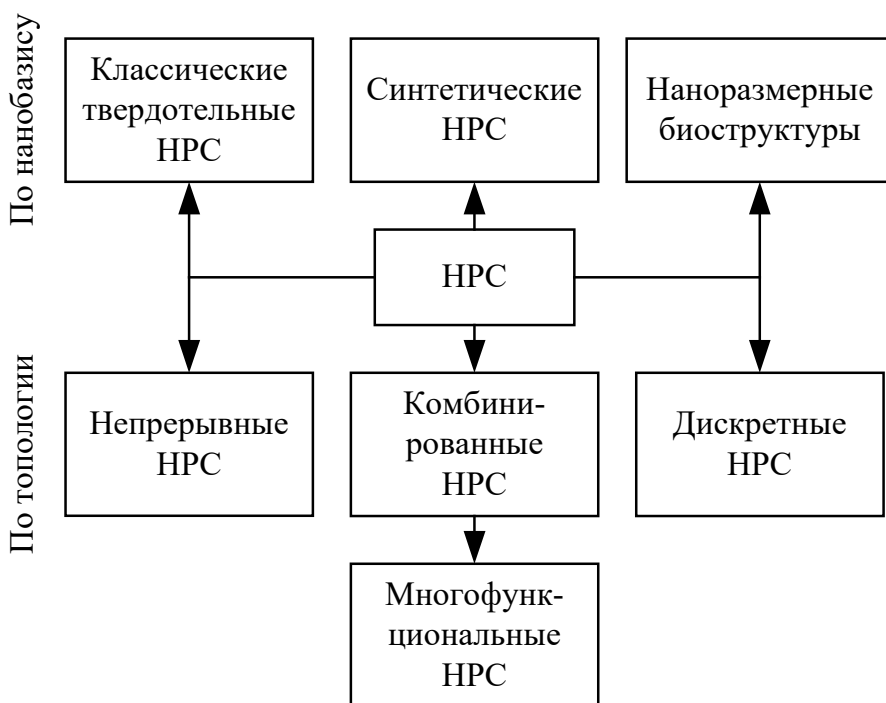


Рис. 1.6. Классификация размерных функциональных структур

Таблица 1.3

Классификация функциональных структур по базису

Классические твердотельные НРС	Синтетические НРС	размерные биоструктуры
частицы. трубки. Ме, п/п, диэл. тонкие пленки. Квазиодномерные проводники. Квазиульмерные Ме, п/п, диэл. объекты. кристаллы и т. д.	полимеры. Синтетические волокна. Синтетические тонкие пленки. коллоиды. кристаллы. (каучук, кевлар, тефлон и т. п.)	Биомолекулярные комплексы. Модифицированные вирусы. Органические структуры

Таблица 1.4

Классификация функциональных структур по топологии

Непрерывные, квазинепрерывные НРС	Дискретные, квазиульмерные НРС	Комбинированные НРС
Квазитрехмерные (многослойные, с размерными дислокациями, сверхрешетки, кластеры). Квазидвухмерные (тонкопленочные). Квазиодномерные (проводники, трубки)	частицы. Квантовые точки. Квантовые ямы. размерные точечные дефекты. Элементы периодических структур	Гетерогенные структуры. Периодические многокомпонентные структуры. Многообъектные сложные структуры (фрактальные)

Керамика – поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков с размером частиц менее 100 нм. Керамику обычно делят на конструкционную (для создания механически прочных конструкций) и функциональную (со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими функциями). Перспективность керамики обусловлена сочетанием многообразия свойств, доступностью сырья, экономичностью технологии производства, экологичностью и биосовместимостью. Некоторые разновидности обладают проводящими, полупроводниковыми, магнитными, оптическими, термическими и другими свойствами, которые интересно использовать в элементах приборных устройств. Функциональной, с точки зрения совмещения электронных и механических систем, является пьезокерамика, способная поляризоваться при упругой деформации и деформироваться под воздействием внешнего электромагнитного поля.

Пористые материалы – с размером пор < 100 нм – представляют интерес как промежуточные структуры в технологическом процессе изготовления электронных изделий: например как мультикатализаторы; как источники энергии и сенсоры.

Сверхпроводники (имеются в виду высокотемпературные) представляют особый интерес, так как делают возможным создание дешевых электронных

приборов на основе эффектов Джозефсона и Мейснера [12], возможных только в сверхпроводниках. При этом наилучшие характеристики достигаются при размерах активной зоны менее 10 нм, что связано с малой длиной корреляции носителей в высокотемпературных сверхпроводниках (0,1–1,5 нм). С появлением методов формирования размерных структур стало возможным создание очень экономичных и быстродействующих элементов цифровой электроники, датчиков магнитного поля и аналоговых элементов.

Электромеханические системы – это совокупность электронных и механических элементов, выполненных в малоразмерном исполнении на основе групповых методов. Сложные функциональные системы могут строиться на основе микро-, технологий и материалов. Преимущества НЭМС состоят в сопряжении элементов различного функционального назначения – механических и электронных. Приборы НЭМС могут включать чувствительный элемент (ЧЭ, актуатор), схему преобразования сигнала, системы управления, системы хранения и передачи информации. Наибольший интерес представляет технология *кремний-на-изоляторе* (КНИ), позволяющая не только улучшить основные характеристики микро- и систем, но и значительно расширить перспективы приборных реализаций изделий микро- и электроники, включая сенсорику и системную технику, например структуры КНИ и составные структуры позволяют в перспективе разрабатывать схемы с трехмерной интеграцией.

Проводники и трубки могут использоваться как отдельные функциональные элементы (Т-, Y-образные трубки могут работать как транзисторы), так и в качестве элементов – например как канал полевого транзистора или элементы памяти (подробнее см. [28]).

1.1.3. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Наиболее общие особенности свойств функциональных структур сводятся к тому, что:

- с уменьшением размера элементов значительно возрастает роль поверхностей раздела (доля приповерхностных атомов увеличивается от долей процента до нескольких десятков процентов);
- свойства поверхностей раздела в метровом диапазоне размеров могут сильно отличаться от таковых для крупнокристаллических материалов (краевые эффекты, влияние сил изображения, различия поверхностей раздела в композитах);
- размер элементов структур соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега в явлениях переноса).

Размерные эффекты в структурах могут иметь квантовый характер (когда размер области локализации свободных носителей становится соизмерим с длиной волны де Бройля λ_b , рис. 1.7:

$$\lambda_e \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}, \quad (1.4)$$

где: m – эффективная масса электронов; E – энергия носителей; \hbar – постоянная Планка.

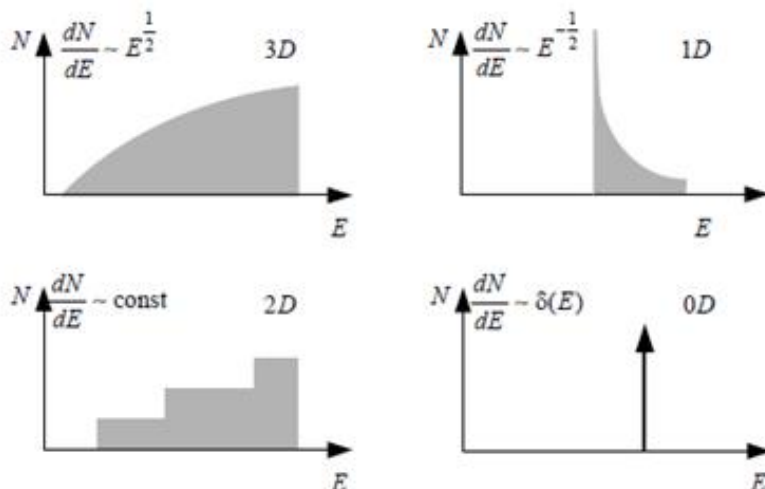


Рис. 1.7. Плотность состояний $N(E)$ для носителей зарядов в структурах с различной размерностью

Для макроскопических структур характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний $N(E)$ от энергии. Уменьшение областей локализации носителей вплоть до λ_e в одном, двух или трех направлениях, как следует из решения уравнения Шредингера с соответствующими граничными условиями, сопровождается изменением характера зависимостей $N(E)$.

В пределах двух- и одномерных структур свободное движение носителей заряда является двумерным и одномерным соответственно. В квантовых точках энергетический спектр электронов «квантуется» в трех измерениях и представляет собой набор дискретных уровней, разделенных зонами запрещенных состояний.

Дополнительно в структурах при уменьшении размера элементарного структурного элемента наблюдается:

- увеличение ширины запрещенной зоны;
- сдвиг полосы поглощения в область больших энергий, согласно теоретической зависимости $E \sim \frac{1}{R}$;
- голубой сдвиг (сдвиг спектров люминесценции в коротковолновую область);
- переход к немонотонной зависимости электрических свойств от размеров.

Отсюда очевидной становится возможность модификации электронных свойств структур по сравнению с полупроводниковыми структурами.

Многообразные связи между особенностями структуры и электронным строением и свойствами выявлены для углеродных и других трубчатых структур. Для однослойных трубок выявлена зависимость типа проводимости от хиральности: зигзагообразные трубки обладают металлическим типом проводимости, хиральные – полупроводники, причем ширина запрещенной зоны коррелирует с радиусом трубок (для узкощелевых полупроводников $\Delta E_g \sim R^{-2}$, для широкощелевых $\Delta E_g \sim R^{-1}$).

На рис. 1.8 показаны схемы композитов, состоящих из различно заряженных кристаллитов. Приложение внешнего электромагнитного поля изменяет заряды поверхностей раздела.

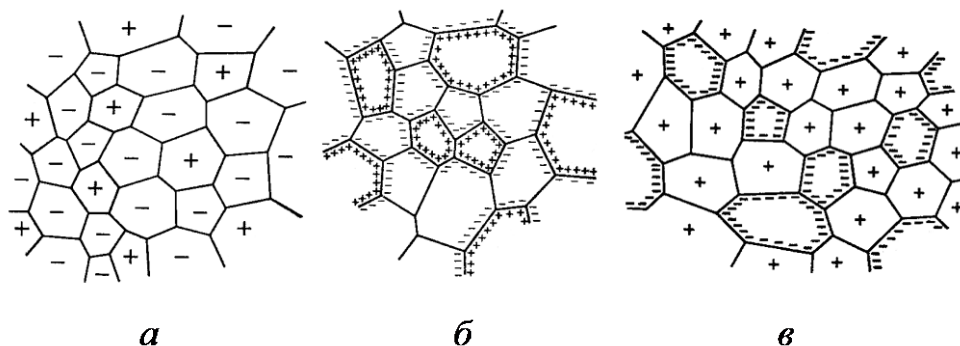


Рис. 1.8. Схемы структуры композитов, содержащие фазы различного заряда [29]:
a – в структуре *p*- (дырочные полупроводники) и *n*-кристаллиты (электронные полупроводники); *б* – фазы с различной энергией Ферми;
в – металлы и полупроводники

Термодинамические свойства. Если говорить об особенностях термодинамических свойств и фазовых равновесных состояний, то на этот счет определенного однозначного толкования нет. Есть мнение [30], что для частиц размером более 10 нм традиционные понятия о поверхностной энергии более менее применимы. В случае размеров 1–10 нм свойства требуют отдельного уточнения, и при размерах менее 1 нм вся частица приобретает свойства поверхностного слоя и требует специального подхода. В первом приближении эти соображения применимы для термодинамики консолидированных материалов. Также имеются следующие термодинамические особенности, характерные для структур:

- некоторые термодинамические соотношения могут не выполняться, так как появляется дополнительная степень свободы, обусловленная наличием тождественных и независимых малых частиц (систем);
- флуктуации термодинамических переменных становятся соизмеримы со средними значениями самих свойств;
- проявляются значительные тепловые эффекты ΔH ;

- точки фазового равновесия имеют тенденцию к сдвигу в область более низких температур;
- изменяются температуры фазовых превращений;
- некоторые термодинамические свойства (например, свободная энергия Гиббса G) могут терять монотонность.

Из общих соображений следует, что наличие большого числа приповерхностных атомов должно оказывать значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температуру плавления, решеточные составляющие теплопроводности и др.). Отмечено, что в фононных спектрах структур появляются дополнительные низко- и высокочастотные моды. Теплоемкость практически во всех случаях повышается (при $T < 1\text{K}$ – немонотонно). Изменяются характеристическая температура (убывает) и фактор, отражающий атомные смещения (Дебая–Уоллера – возрастает). Уменьшается температура плавления.

Свойства проводимости. Известно, что электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фонах, дефектах структуры и примесях. Значительное повышение удельного электросопротивления ρ с уменьшением размера структурного элемента отмечено для многих металлоподобных материалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu-Si-B, NiAl, нитридов и боридов переходных металлов и др.). Причиной являются повышение роли дефектов, а также особенности фононного спектра. Практически для всех металлоподобных материалов характерно большое остаточное электросопротивление при $T \approx 1 \div 10\text{K}$ и малое значение температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ). Заметное изменение электросопротивления возникает при $L \leq 100\text{нм}$. Оценки показывают, что удельное электросопротивление на межзеренной границе составляет $\rho_{\text{ГМ}} \sim 3 \cdot 10^{-12}\text{Ом} \cdot \text{см}$ и является практически одинаковым для - и крупнокристаллических материалов [31].

Таким образом, электрическое сопротивление материала можно рассчитать по формуле:

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{\text{ГМ}} \left(\frac{S}{V} \right), \quad (1.5)$$

где: ρ_0 – электросопротивление монокристаллического материала с заданным содержанием примесей и дефектов; S – площадь межзеренных границ; V – объем.

Для определения электросопротивления также важен учет пористости, содержания примесей и других факторов.

Электросопротивление тонких пленок зависит от рассеяния электронов внешними поверхностями, топографии, особенности структуры. Важную роль играют толщина пленки и размер структурного элемента, нормированные на длину свободного пробега.

При исследовании сверхпроводимости материалов на примере тугоплавких соединений (NbN, VN, TiN, NbCN) было отмечено существенное влияние размера частиц на критическое магнитное поле [32], замечено понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

В полупроводниках, как отмечалось ранее, уменьшение размера частиц приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до уровня диэлектриков (например, для GaAs). Также на свойства полупроводников влияют многие факторы (природа и повышение числа сегрегаций на поверхностях раздела, изменение в отклонении от стехиометрии, совершенство межзеренных границ и др.). Поэтому зависимость электросопротивления и диэлектрической проницаемости от размера структурного элемента может быть неоднозначной.

Интересны свойства гибридных композиций. Например, для непроводящей матрицы с металлическими частицами наблюдается резкое повышение проводимости при определенном процентном содержании проводящего компонента, что обусловлено либо барьерным переходом, либо, преимущественно, туннелированием (прыжковым переходом).

Для термоэлектрических материалов характерно повышение добротности.

Учет нарастающего влияния квантовых эффектов (осцилляции и др.) на проводимость структур особенно важен при проектировании таких устройств, как диоды, транзисторы, переключатели и т. п.

Магнитные свойства. Магнитные характеристики также являются чувствительными к критическому размеру структурного элемента и в настоящий момент активно исследуются. Еще не совсем понятны закономерности изменения магнитной восприимчивости в зависимости от размера кристаллитов для диа- и парамагнетиков, однако для материалов с высокой концентрацией деформационных дефектов отмечается ее повышение. В связи с тем что магнитные свойства существенно зависят от расстояния между атомами, естественно предположить, что намагниченность насыщения I_s , температура Кюри T_c и другие параметры ферромагнитного состояния материалов будут меняться по сравнению с крупнокристаллическими объектами. Так, значение I_s для кристаллического Fe ($L = 6$ нм) на 40 % ниже.

Суперпарамагнетизм проявляется для частиц (кристаллов) ферро-, ферри- и антиферромагнетиков в случаях, когда энергия тепловых флуктуаций становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента частиц. В табл. 1.5 схематично показано изменение характеристик различных ферроиков под влиянием соответствующих полей с учетом дисперсности.

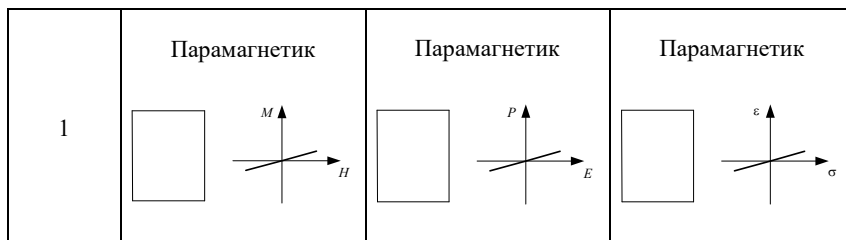
Коэрцитивная сила H_c различных магнитомягких материалов немонотонно зависит от размера кристаллитов. До 40–70 нм она возрастает. В области 40–70 нм имеет плоский максимум, а затем убывает при дальнейшем уменьшении размера кристаллитов. Вообще оптимальные характеристики ($\min H_c$, макс магнитной проницаемости $\mu = \frac{B}{H}$ и индукции насыщения B_s) магнитомягких материалов реализуются при размере кристаллитов менее 20 нм.

Гигантским магнитно-резистивным эффектом обладают многослойные пленки (сверхрешетки), состоящие из чередующихся слоев ферромагнитного и немагнитного материалов (Fe/Cr, Co/Cu, Ni/Ag и др.), а также порошковых композиций такого состава. При приложении магнитного поля к этим структурам наблюдается значительное уменьшение электросопротивления по сравнению с однородными аналогичными материалами. Также для магнитных сверхрешеток и магнитотвердых материалов при уменьшении толщины пленок и размеров кристаллитов может наблюдаться переход в суперпарамагнитное состояние, сопровождаемое нарушением магнитного порядка (снижением магнитных характеристик).

Таблица 1.5

Влияние размерного фактора на характеристики ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластов [33]

Размер кристаллитов, нм	Ферромагнетики	Сегнетоэлектрики	Сегнетоэластики
1000	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>
100	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>
10	<p>Суперпарамагнетик</p>	<p>Суперпарамагнетик</p>	<p>Суперпарамагнетик</p>



У антиферромагнетиков типа CuO и NiO в состоянии зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля имеет характерный для ферромагнетиков вид, т. е. обнаруживаются гистерезисные свойства.

Помимо этого магнитным материалам присущ магнитокалорический эффект, состоящий в упорядочивании магнитных спинов внедренных магнитных частиц в структуру немагнитной или слабомагнитной матрицы вдоль направления приложенного магнитного поля.

Увеличение твердости и прочности материалов, изменения пластичности, упругих характеристик, стабильности, каталитических и диффузных свойств известно и изучается в настоящее время. Эти особенности также можно использовать при создании элементов приборных устройств.

1.1.4. ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИБОРНЫХ УСТРОЙСТВ

Переход к новым методам производства, особенно коренной переход к созданию изделий «снизу вверх» с помощью поатомной или помолекулярной сборки, возможен в течение ближайших десятилетий. Однако в данном случае речь идет о ближайшей перспективе использования тех или иных материалов или структур. Основных направлений для электроники видится три – конструкционное (улучшение прочностных характеристики несущих конструкций, корпусных и других элементов), функциональное (улучшение используемых и применение новых свойств силами технологии) и комбинированный подход. Уже сейчас размерные покрытия и частицы используются для увеличения прочностных характеристик материалов в разы и на порядки; известны фильтрационные, каталитические, абсорбционные свойства пористых материалов: частицы (Co , Ni), кристаллические железные пленки (ZrN , AlN), сверхрешетки типа Nb/Fe , Nb/Ge ; ультрадисперсные порошки обладают уникальными магнитными свойствами. Проволочные композиты (типа Cu-Nb), проводящие структурные пленки TiN , TiB_2 , частицы металлов в полимерах, использование трубок позволяют улучшать одновременно характеристики электропроводности и прочности. Термоэлектрические материалы (сверхрешетки на основе квантовых точек PbSeTe , квантовых проволок SiGe и квантовых стенок $\text{PbTe/Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$) благодаря высоким параметрам добротности считаются

перспективными для систем преобразования солнечной энергии и криотехники. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (сегнетоэлектрики на основе $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$) применяются в качестве многослойных конденсаторов, термисторов, варисторов, элементов памяти, чувствительных датчиков и др. Структуры – металл-диэлектрик-полупроводник – являются основными базовыми элементами ИС. Переход к полупроводникам сопровождается сдвигом спектров люминесценции в коротковолновую область, увеличением ширины запрещенной зоны, что находит важные технические приложения. Монокристаллические частицы в полимерных матрицах рассматриваются как возможные светодиоды и оптические переключатели, а также сенсоры. Применение гетероструктур с квантовыми ямами и сверхрешетками типа $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ в полупроводниковых лазерах позволяет снизить пороговые токи и использовать более короткие волны излучения, что повышает быстродействие, снижает энергопотребление оптоволоконных систем. Проводники и особенно трубки являются самыми перспективными для создания эмиттеров, транзисторов и переключателей нового поколения [28, 34 -36]. Наконец, электромеханические системы позволят связать макро- и миры со всей совокупностью электронных устройств. Сфера применения НЭМС – суперминиатюрные сенсоры, электромоторы, преобразователи, датчики, вентили, клапаны, конденсаторы, резонаторы, генераторы и др. Сообщается, что измерение перемещений на уровне тысячных долей метра возможно с помощью НЭМС на основе датчика из GaAs ($3000 \times 250 \times 200\text{нм}$) в совокупности с одноэлектронным транзистором [37]. Большой интерес представляют и различные комбинированные подходы. Информация о применении структур приведена в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Функциональные структуры в элементах приборных устройств

размерные материалы (структуры)	Размер, нм	Методы получения	Применение в качестве элементов приборных устройств	Преимущества
1	2	3	4	5
Кристаллические структуры силицидов, оксидов, нитридов, карбидов Ni, Cr, Mn, Ti, Pt, Pd, Mo, W	Около 70	Ионная модификация (ионный синтез)	Транзисторы с Me-базой, захороненные коллекторные контакты в скоростных биполярных транзисторах, системы межсоединений в скоростных ИС, СБИС	Высокая скорость
Гетероструктуры (InAs/GaAs, Ge/Si, CdSe/ZnSe, CdTe/ZnTe) с имплантированными квантовыми точками	1–20*	МЛЭ, осаждение из жидкостной, газовой фазы	Энергонезависимая память, фотоэмиттеры, фотоприемники, туннельно-резонансные диоды, оптоволоконные системы	Низкое энергопотребление, высокая стабильность, скорость
композиты (размерные сегнетоэлектрики ЦТС, SrBi ₂ Ta ₂ O ₉)	10–100	Магнетронное напыление, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD), золь-гель метод	Энергонезависимая и динамическая память, конденсаторы, устройства на поверхностно акустических волнах, микроаттенюаторы, датчики, оптические процессоры, световоды, линии задержки, умножители частоты и др.	Высокая скорость, высокое напряжение пробоя, низкие потери, спец. свойства
керамика	1–100	Спекание неметаллических порошков	Пьезоэлементы, пьезодатчики, диэлектрики, полупроводники, проводники, магнитные, оптические элементы, конструкционные корпусные элементы	Многообразие свойств, доступность сырья, экономичные технологии, экологичность

Продолжение Таблицы 1.6

1	2	3	4	5
пористые материалы	1–100	Гидротермальный синтез, золь-гель процессы, электрохимические методы, обработка хлором карбидных материалов, создание НПМ на основе ДНК	Промежуточные структуры в технологическом процессе изготовления электронных изделий, мультикатализаторы; источники энергии, сенсоры	Эффективные каталитические процессы, возможность селективной фильтрации, фотокаталитические свойства, адсорбция
Сверхпроводники: пленки $Y_1B_2C_3O_7$ (YBCO), $Zr(Y)O_2$, $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (BPSCCO)	10–100	Лазерное осаждение, MOCVD, магнетронное распыление, аэрозольное осаждение	Датчики магнитного и ИК-излучений, быстродействующие цифровые и аналоговые элементы	Экономичность, быстродействие
НЭМС (Si, SiC, Al_2O_3 , SiO_2 ит. п.)	10–100	Селективное травление с использованием химических, электрохимических, плазменных, комбинированных методов, термоадгезионное, термоэлектростимулированное сращивание	датчики, активные и пассивные элементы ИС с улучшенными характеристиками, трехмерные ИС, оптические системы, системы управления и обработки информации, лаборатории на чипе, СВЧ-приборы	Помехозащищенность, уменьшение паразитных наводок, надежность $p-n$ -переходов
частицы	1–100	Испарение и конденсация, высокоэнергетическое разрушение (измельчение, детонационная обработка, электр. взрыв), синтез, термическое разложение	Имплантация и комбинирование с другими структурами	Улучшение свойств структур при имплантации

Окончание Таблицы 1.6

1	2	3	4	5
проводники и трубки	1–30	Зондовые методики, химическое и физическое осаждение из газовой фазы, электродуговой разряд, термообработка углеродсодержащих структур	Сенсоры, эмиттеры, транзисторы, переключатели, элементы памяти, очень широкий круг применения трубок	Высокие прочностные и электрические проводящие, полупроводниковые и диэлектрические свойства

Примечание. * Например, кластеры с возможностью реализации квантово-размерных эффектов реализуются только при нанесении слоев толщиной менее 10 монослоев Ge (3–7) [16].

ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ

Вопрос 1	Что является предметом изучения функциональных структур?
Ответы:	
1	Изучение различных структурных материалов, структурных объектов, способов их совмещения, а также исследование свойств полученных функциональных структур в различных условиях
2	Изучение функционирования различных объектов, способов их фиксации
3	Изучение способов получения различных материалов
Вопрос 2	Какие материалы называют композитными?
Ответы:	
1	Композитными называют материалы, состоящие из нескольких слоев: слоя-наполнителя и слоя-матрицы, основы
2	Композитными называют материалы, представляющие собой сплавы нескольких металлов
3	Композитными называют материалы, представляющие собой сплавы из нескольких полупроводников
Вопрос 3	Какие объекты считаются малоразмерными?
Ответы:	
1	Объекты, размеры которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляют примерно 0,1–100 нм
2	Объекты, размеры которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляют примерно 0,1–100 мкм
3	Объекты, размеры которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляют примерно 0,1–100 мм

Вопрос 4	Чем определяется электросопротивление металлических твердых тел?
Ответы:	
1	Электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фононах, дефектах структуры и примесях
2	Электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном величиной приложенного внешнего напряжения
3	Электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном величиной проходящего тока
Вопрос 5	Что такое электромеханические системы?
Ответы:	
1	Это совокупность электронных и механических элементов, выполненных в малоразмерном исполнении на основе групповых методов
2	Это совокупность микросхем выполненных в малоразмерном исполнении в одном корпусе
3	Это совокупность микросхем, емкостей и резисторов выполненных в малоразмерном исполнении в одном корпусе
Вопрос 6	Что такое керамика?
Ответы:	
1	Поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков с размером частиц менее 100 нм
2	Органические материалы, полученные спеканием органических порошков с размером частиц менее 100 нм
3	Монокристаллические материалы, полученные спеканием металлических порошков с размером частиц менее 100 нм