

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

На правах рукописи

**ЗОРИН СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ТОНКОПЛЁНОЧНОЙ МИШЕНИ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО  
ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ  
ИНФРАКРАСНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
ДИФЕНИЛ-2,2',4,4'-ТЕТРААМИНА**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель -  
доктор технических наук,  
в.н.с. ИНХС РАН  
Козлов В. В.

МОСКВА, 2016

СОДЕРЖАНИЕ.....	1
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. Современное состояние методов и технологических приёмов изготовления многоэлементных тепловых приёмников инфракрасного излучения. Особенности, материалы и перспективы развития (литературный обзор) .....	15
1.1 Назначение, классификация и особенности тепловизионных приборов ...	15
1.2 Мировые технологические лидеры и тенденции развития в области разработки и производства многоэлементных тепловых приёмников .....	19
1.3 Конструктивные решения и основы технологии изготовления тепловых приёмников инфракрасного излучения .....	23
1.3.1 Пироэлектрические и болометрические матрицы .....	23
1.3.2 Матричные приёмники на основе кантилеверов .....	36
1.3.3 Термопарные многоэлементные приёмники .....	40
1.4 Пироэлектрический эффект и пироэлектрические материалы .....	43
1.5 Выводы .....	48
ГЛАВА 2. Квантово-химическое моделирование структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина по методу HF/MP2 и обоснование механизма возникновения пироэлектрических свойств .....	50
2.1 Результаты квантово-химического моделирования структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе сс- pVDZ .....	50
2.1.1 Описание метода HF/MP2 в двойном дзета-базисе сс-pVDZ квантово- химического моделирования структуры молекулы при помощи программного пакета GAUSSIAN .....	50

2.1.2 Квантово-химическое моделирование структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина и обоснование механизма возникновения его пироэлектрических свойств .....	54
ГЛАВА 3. Разработка основ технологии получения пироэлектрических пленок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина в составе мишени пироЭОПа и исследование их свойств .....	60
3.1 Способ получения пироэлектрических плёнок ДФТА и особенности их кристаллизации .....	60
3.2 Исследование структуры и фазового состава ДФТА методом рентгенофазового анализа (РФА) .....	67
3.3 Исследование микроструктуры поверхности плёнки ДФТА методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) .....	68
3.4 Исследования и оптимизация свойств тонкоплёночных структур мишени с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии .....	73
3.4.1 Эффективность преобразования энергии инфракрасного излучения в тепловых приёмниках .....	74
3.4.2 Четвертьволновый резонатор Фабри-Перо и оптимизация поглощения инфракрасного излучения в диапазоне 8-14 мкм .....	76
3.4.3 ИК-Фурье-спектры слоёв ПИ, W, NiCr и тонкоплёночных структур металл-диэлектрик-металл на их основе в виде плёнки на кольце .....	81
3.4.4 ИК-Фурье-спектры тонких плёнок ДФТА .....	92
3.4.5 Свойства тонких плёнок Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , изготовленных методом низкотемпературного плазменного осаждения в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) .....	94
ГЛАВА 4. Применение пленок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина для мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя .....	99
4.1 Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (пироЭОП), состав и принцип работы .....	99

4.2 Основные узлы пироЭОПа на основе ДФТА и основы технологии их изготовления .....	104
4.3 Многослойная тонкоплёночная пироэлектрическая мишень, варианты конструкции и методы изготовления .....	107
4.3.1 Несущая плёнка на металлическом кольце .....	107
4.3.2 Технологические приёмы изготовления мишени .....	115
4.3.3 Способы травления плёнок ДФТА на полиимидной подложке, использованные при отработке технологии изготовления мишени .....	119
4.4 Результаты изучения тепловых процессов, протекающих на многослойной мишени на основе ДФТА, с помощью метода компьютерного моделирования с временной зависимостью .....	130
4.4.1 Исходные данные для компьютерного моделирования тепловых процессов методом конечных элементов (FEMLAB) .....	130
4.4.2 Результаты моделирования и их обсуждение .....	133
4.5 Пироэлектрическая мишень двухуровневой конструкции на основе микроструктурных MEMS-структур .....	136
4.5.1 Варианты конструкции мишени с использованием микроструктурных структур на основе нитрида кремния.....	136
4.5.2 Способ и технологические приёмы изготовления мишени двухуровневой конструкции на основе микроструктурных MEMS-структур .....	141
4.6 Результаты испытаний изготовленных образцов пироЭОПов .....	144
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	145
ЛИТЕРАТУРА .....	147

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДФТА - дифенил-2,2',4,4'-тетраамин;

ИК – инфракрасный;

пироЭОП - пироэлектрический электронно-оптический преобразователь;

ЭОП - электронно-оптический преобразователь;

MEMS - MicroElectroMechanical System (МикроЭлектроМеханические Системы);

$\lambda$  - длина волны;

$\nu$  – волновое число;

Å – ангстрем;

ЧЭ – чувствительный элемент;

ПИ – полиимид;

ФЛ – фотолитография;

ПХТ – плазмо-химическое травление;

ЖХТ- жидкое химическое травление;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

HF/MP2 - Метод Хартри-Фока с учётом теории Меллера-Плессе 2-го порядка;

cc-pVDZ (correlation consistent polarized valence double zeta) - корреляционно-согласованный поляризационный валентно-расщепленный набор двойной-зета качества;

UFPA (Uncooled Focal Plane Arrays) - неохлаждаемый матричный приемник в фокальной плоскости.

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы работы

Благодаря созданию неохлаждаемых матричных приемников, за последние 15—20 лет тепловидение вышло на качественно новый уровень, что обусловило снижение цены, стремительный рост производства и широкое внедрение тепловизионной техники, прежде всего во многие отрасли промышленной и научной деятельности, а также в системы безопасности.

Основой построения современных неохлаждаемых тепловизоров, освоенных в промышленном производстве, являются микроболометрические и пироэлектрические фокальные матрицы, обеспечивающие максимальное число элементов до  $1024 \times 768$  и температурное разрешение менее  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Высокая стоимость тепловизионных матриц обусловлена в основном необходимостью компенсации затрат на использование передовой производственно-технологической базы, которая предполагает изготовление не только многоэлементных матриц тепловых приёмников большого формата, но и соответствующих кремниевых мультиплексоров для считывания сигнала в телевизионном формате.

Создание технологической цепочки для изготовления только чувствительных элементов (ЧЭ) многоэлементных матриц тепловых приёмников при условии заказа разработки и изготовления кремниевых мультиплексоров сторонней микроэлектронной фабрикой требует вложений в десятки миллионов долларов США.

Одной из альтернатив указанным матрицам и тепловизорам является неохлаждаемый приемник инфракрасного (ИК) излучения с длиной волны  $\lambda=8\div 14 \text{ мкм}$  — пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (пироЭОП) и тепловизор на его основе. ПироЭОП — это высоковакуумный прибор с тонкопленочной пироэлектрической мишенью внутри, которая изготавливается методами кремниевой микроэлектроники и MEMS-технологий в виде свободной плёнки на кольце с пироэлектрическими ЧЭ и системой сквозных микроотверстий [1].

Ключевым элементом при создании пироЭОПа является многослойная пироэлектрическая мишень, преобразующая ИК изображение в потенциальный

рельеф и, в конечном итоге, в видимое изображение. Разработка основ технологии изготовления мишени пироЭОПа на основе органического материала дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) и исследование свойств составляющих её тонкоплёночных материалов и структур, позволили создать действующие образцы пироЭОПов и получить тепловое изображение. Разработаны несколько вариантов мишеней, которые включают в себя несущую полиимидную (ПИ) плёнку с системой микроотверстий, тонкоплёночные ЧЭ и пироэлектрический слой на основе органического материала дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА). В результате проведённых исследований впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda=8\div 14$  мкм, мишень  $\varnothing 18$  мм, число ЧЭ 640x480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная  $Al_2O_3$ -керамика ВК94-1, сплав 29НК) и компактный тепловизор, с помощью которого получено ИК изображение с разрешением до 320x240 и температурной чувствительностью 0,2 К в режиме панорамирования

Разработанные технологические процессы, маршруты, конструкции, методы изготовления и исследования мишеней пироЭОПа могут быть использованы также и при разработке других тепловых приёмников ИК излучения, а также при изготовлении тонкоплёночных мембран и MEMS-устройств.

**Основной целью** работы является разработка основ технологии изготовления тонкоплёночной мишени на основе пироэлектрических плёнок ДФТА для пироЭОПов с рабочим диапазоном  $\lambda=8\div 14$  мкм и получения ИК изображения.

**Конкретные задачи** исследования заключались в следующем:

- анализ состояния разработок в области проектирования, свойств используемых материалов и основ технологии изготовления неохлаждаемых многоэлементных ИК-приемников, определение перспективных направлений разработок;

- разработка и оптимизация конструкции многоэлементных тепловых приемников излучения (компьютерное моделирование Femlab 3.1, Autodesk Inventor) с целью минимизации тепловых потерь ЧЭ и достижения высоких

характеристик пироЭОПов на основе ДФТА в рабочем диапазоне длин волн  $8\div 14$  мкм при конструктивно заложенном разрешении  $640\times 480$  пикселей;

- проведение квантово-химического моделирования структуры молекулы ДФТА по методу *HF/MP2* в двойном дзета базисе *cc-pVDZ* (программный пакет GAUSSIAN) с целью определения природы пироэлектрических свойств этого материала с учётом анализа экспериментальных данных;

- разработка основ технологии изготовления несущей конструкции мишени, в виде свободной полиимидной (ПИ) плёнки ( $d=0,5\div 1,0$  мкм) на кольце  $\varnothing 18$  мм с системой микроотверстий с использованием процессов кремниевой и MEMS - микроэлектроники;

- исследование оптических, электрофизических и микроструктурных свойств тонкоплёночных слоёв, входящих в состав мишени пироЭОПа (ПИ, ДФТА, W, NiCr,  $Si_3N_4$ ) современными методами (оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ), ИК-Фурье-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА)) с целью разработки основ технологии их изготовления;

- разработка основ технологии получения пироэлектрических пленок ДФТА на свободных ПИ плёночных подложках с системой микроотверстий, изготовленных с помощью фотолитографии (ФЛ);

- изготовление опытных образцов пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda=8\div 14$  мкм, мишень  $\varnothing 18$  мм, число ЧЭ  $640\times 480$ ), их испытания в стендовых условиях и в составе разработанного компактного тепловизора.

### **Научная новизна результатов работы:**

1. Впервые для молекулы ДФТА с помощью квантово-химического моделирования структуры по методу *HF/MP2* в двойном дзета базисе *cc-pVDZ* (программный пакет GAUSSIAN) рассчитаны: двугранный угол, образуемый плоскостями фенильных групп  $\theta=62,1^0$ ; дипольный момент  $P=2,015$  Д; длины валентных связей между атомами:  $l(C-C)=1,400\div 1.424$  Å;  $l(C-N)=1,407\div 1.419$  Å;  $l(C-H)=1,096\div 1.098$  Å; величины валентных углов для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы:  $\omega(C-N-H)=110,369^0\div 111,821^0$ ;  $\omega(H-N-H)=108,108^0\div 108,539^0$ ; зависимость энергии молекулы ДФТА от значений

двугранного угла  $\theta$ . Проведённый частотный анализ в геометрии минимума показал, что с торсионной степенью свободы молекулы связаны волновые числа:  $\nu=60,07 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=90,12 \text{ см}^{-1}$ . На основе проведённых расчётов обоснован механизм возникновения пьезоэлектрических свойств ДФТА, обусловленный ангармонизмом тепловых вращательных колебаний фенильных групп молекулы относительно соединяющей их связи.

2. Впервые разработан метод получения пьезоэлектрических плёнок ДФТА ( $d=0,5\div 2 \text{ мкм}$ ) путём вакуумного термического напыления плёнок с последующей их кристаллизацией в парах толуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  на свободной ПИ плёнке (лак электроизоляционный АД-9103 ИС, ТУ 6-19-247-84;  $d=0,5\div 1 \text{ мкм}$ ,  $\varnothing 18 \text{ мм}$ ) с системой отверстий (минимальный размер до  $1,8 \text{ мкм}$ ) и перемычками между элементами структуры (минимальная ширина до  $1 \text{ мкм}$ ). Установлено, что плёнки ДФТА, обладающие пьезоэлектрическими свойствами (пирокоэффициент  $p=(0,2\div 0,5)\cdot 10^4 \text{ Кл}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ ), имеют сферолитные поликристаллические структуры. Данные квантово-химического моделирования, исследования структуры плёнок ДФТА методом РЭМ и измерения пьезоэлектрических свойств мишеней показали, что максимальное значение  $p$  характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки (длина около  $1 \text{ мкм}$ , поперечный размер порядка  $100 \text{ нм}$ ) [2].

3. Впервые разработан метод получения тонкоплёночной ПИ основы (лак АД-9103 ИС,  $d=0,5\div 1 \text{ мкм}$ ) с системой отверстий размером до  $1,8 \text{ мкм}$  и перемычками между соседними ЧЭ шириной до  $1 \text{ мкм}$  для мишени пироЭОПа на основе ДФТА с числом ЧЭ до  $640\times 480$  в виде свободной плёнки на металлическом кольце  $\varnothing 18 \text{ мм}$  [3].

4. Впервые разработан способ изготовления мишеней пироЭОПов на основе ДФТА с использованием методов центрифугирования (слой ПИ), магнетронного осаждения в вакууме (слой Al), ФЛ, плазмо-химического осаждения ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ПХТ (слои ПИ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), термического осаждения в вакууме (слои NiCr, ДФТА) с ЧЭ на микромостиковых опорах на основе низкотемпературного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , которые располагаются на ПИ плёнке на

металлическом кольце. Микромостиковые структуры ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $d=0,15$  мкм, шаг - 34 мкм) изготовлены на ПИ основе ( $d=0,9$  мкм,  $\varnothing 18$  мм), каждый ЧЭ расположен на трёх точках опоры на расстоянии около 2,5 мкм над ПИ плёнкой [4, 5, 6].

### **Практическая значимость**

1. Разработаны основы технологии, позволяющие получать многослойные тонкоплёночные структуры мишени с системой сквозных микроотверстий размером до 1,8 мкм на основе пироэлектрических пленок ДФТА, обеспечивающие поглощение ИК-излучения в диапазоне  $\lambda=8\div 14$  мкм на уровне 75%. Разработано 11 вариантов топологии, соответствующих комплектов фотошаблонов и технологических маршрутов, размер ЧЭ составлял от 16 мкм до 35 мкм [1, 2, 3].

2. Разработан метод моделирования тепловых процессов с временной зависимостью (программный пакет Femlab 3.1), протекающих на мишени (ДФТА-W-ПИ-NiCr) при нагреве ЧЭ. На основе моделирования процесса разогрева ЧЭ разработаны варианты конструкций пироэлектрических мишеней на основе ДФТА и определено, что за время стандартного телевизионного кадра (0,04 с) рост температуры ЧЭ выходит на насыщение, что обеспечивает работу пироЭОПа в телевизионном формате [4, 7].

3. Впервые в мире изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda=8\div 14$  мкм, мишень  $\varnothing 18$  мм, число ЧЭ 640x480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -керамика ВК94-1, сплав 29НК) и компактный тепловизор, с помощью которого получено ИК изображение с разрешением до 320x240 и температурной чувствительностью 0,2 К [1, 8, 9, 10, 11], а также изготовлена высоковакуумная установка (предельное остаточное давление до  $10^{-10}$  мм рт. ст.) с возможностью предварительного испытания и отбора годных мишеней для изготовления пироЭОПа [12, 13].

## Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты квантово-химического моделирования структуры дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) по методу *HF/MP2* в двойном дзета базисе *cc-pVDZ* (программный пакет GAUSSIAN). Рассчитаны: двугранный угол, образуемый плоскостями фенильных групп  $\theta=62,1^0$ ; дипольный момент  $P=2,015$  Д; длины валентных связей и величины валентных углов для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии, зависимость энергии молекулы ДФТА от значений двугранного угла  $\theta$ . На основе расчётов обоснована природа пироэлектрических свойств ДФТА, обусловленная ангармонизмом тепловых вращательных колебаний фенильных групп молекулы относительно соединяющей их связи.

2. Основы технологии получения пироэлектрических плёнок ДФТА ( $d=0,5\div 2$  мкм) путём вакуумного термического напыления мелкокристаллического порошка ДФТА с последующей их кристаллизацией в парах толуола  $C_6H_5CH_3$  на ПИ подложке (лак АД-9103 ИС,  $d=0,5\div 1,0$  мкм,  $\varnothing 18$  мм) с системой отверстий размером до 1,8 мкм и перемычками между элементами структуры шириной до 1 мкм.

3. Результаты исследования свойств (структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, оптических и пироэлектрических свойств) плёнок ДФТА методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгено-фазового анализа (РФА), ИК-Фурье спектроскопии, измерения отклика на ИК-засветку в разработанной измерительной ячейке с использованием принципа синхронного детектирования на частоте модуляции  $25\div 80$  Гц и контроль качества мишеней в условиях высоковакуумного измерительного стенда путём оценки ИК-изображения. Измерения пироэлектрических свойств мишеней показали, что после проведения процесса кристаллизации максимальное значение пирокоэффициента характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов (длина около 1 мкм, поперечный размер порядка 100 нм), плотно уложенных вдоль поверхности плёнки при наличии сферолитной поликристаллической структуры.

4. Результаты моделирования тепловых процессов с временной зависимостью (программный пакет Femlab 3.1, решение параболического уравнения теплопроводности с граничными условиями Дирихле), протекающих на мишени пироЭОПа на основе ДФТА при нагреве чувствительных элементов (ЧЭ). На основе проведённых расчётов с учётом свойств слоёв полиимида (ПИ), W, NiCr, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ДФТА (теплопроводность, объёмная теплоёмкость, толщина слоя) и задания рисунка топологии разработаны варианты конструкций пироэлектрических мишеней с улучшенной тепловой развязкой между ЧЭ. По результатам моделирования процесса разогрева ЧЭ для оптимальных вариантов конструкции определено, что за время телевизионного кадра (0,04 с) рост температуры ЧЭ выходит на насыщение (тепловая постоянная времени  $\tau < 40$  мс), что обеспечивает работу пироЭОПа в телевизионном формате.

5. Результаты испытаний изготовленных образцов пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda = 8 \div 14$  мкм, мишень  $\varnothing 18$  мм, число ЧЭ 640x480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1, сплав 29НК) и компактного тепловизора, с помощью которого получено ИК изображение с разрешением до 320x240 и температурной чувствительностью 0,2 К в режиме панорамирования.

#### **Личный вклад автора:**

С.М. Зорин принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. Все включённые в диссертацию экспериментально-технологические результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. С.М. Зорин принимал непосредственное участие при подготовке патентов, статей, обработке и интерпретации результатов для представления научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками ФГУП МКБ «Электрон», НИТУ МИСиС, АО «Российские космические системы», ФГУП «НИИФП им. Ф. В. Лукина».

## **Реализация результатов работы**

Основные экспериментальные результаты получены в рамках поисковых, научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в ФГУП МКБ «Электрон» (г. Москва), ООО «Инфраоптик» (г. Москва) и ООО «Инфрасистемс» (г. Москва) в период с 2002 по 2016 годы. Разработанные методики и технологические процессы использовались также в ИПТМ РАН (г. Черноголовка), НИИФП им. Лукина (г. Зеленоград) и АО «Российские космические системы» (г. Москва).

**Достоверность и обоснованность научных положений** основывается на полученных экспериментальных результатах исследований большого количества экспериментальных образцов тонкоплёночных структур, а также на многочисленных испытаниях готовых мишеней в виде свободной плёнки на кольце диаметром 18 мм в специально изготовленной сверхвысоковакуумной установке (загрузка 10 мишеней) и стендовых испытаниях действующих образцов пироЭОПов. Получены мишени пироЭОПа с размером элемента от 16 до 35 мкм, разработано 11 вариантов топологии, соответствующих комплектов фотошаблонов и технологических маршрутов, которые обеспечили воспроизводимость их параметров, а также согласованность и взаимодополняемость применённых научных положений с результатами испытаний мишеней и опытных образцов пироЭОПов.

## **Апробация работы**

Материалы работы были доложены на Всероссийских и Международных научно-технических конференциях, представлены на профильных выставках и венчурных ярмарках. Результаты докладывались на следующих конференциях: Международная научно-практическая конференция INTERMATIC-2003, МИРЭА, г. Москва, 2003 г., Международная научно-техническая конференция «Современное телевидение и радиоэлектроника», г. Москва, 2004 г., 2005 г., 2006 г., 2014 г.; XXXI военно-научная конференция г. Тверь, 2 Центральный научно-исследовательский институт Министерства обороны Российской Федерации, 2006 г.; VI Международная научно-практическая конференция «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового

времени», г. Екатеринбург, 2015 г.; XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» г. Усть-Каменогорск, 2015 г. Проект создания пироЭОПа стал обладателем серебряной медали и диплома V Московского международного салона инноваций и инвестиций (г. Москва, 2005 г.); золотой медали и диплома на 33-ем Международном салоне изобретений, новой техники и товаров «Женева 2005» (г. Женева, 2005 г.); удостоен диплома и золотой медали на 54-ом Всемирном Салоне инноваций, научных исследований и новых технологий "Брюссель - Эврика" (г. Брюссель, 2005г.). Проект создания неохлаждаемого тепловизора на основе пироЭОПа принимал участие в 6-ой и 7-ой Венчурных ярмарках в рамках I и II Российского Венчурного Форума (г. Санкт-Петербург, 2005 и 2006 годы), по результатам которых к проекту был привлечён частный инвестор. Проект создания неохлаждаемого тепловизора на основе пироЭОПа был представлен на Международных Форумах «Optics-Expo-2008» и «Optics-Expo-2009» (г. Москва, 2008г., 2009 г.), а также на выставке «Интерполитех-2011».

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликована 31 научная работа, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности; получено 6 патентов Российской Федерации; опубликовано 19 статей в сборниках материалов и докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа содержит введение, 4 главы, заключения, общие выводы, список используемой литературы. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка, 14 таблиц, список используемых источников литературы содержит 137 наименований.

# **ГЛАВА 1. Современное состояние методов и технологических приёмов изготовления многоэлементных тепловых приёмников инфракрасного излучения. Особенности, материалы и перспективы развития (литературный обзор)**

## **1.1 Назначение, классификация и особенности тепловизионных приборов**

Принцип действия тепловизионных приборов основан на преобразовании естественного теплового (ИК) излучения от объектов и местности в видимое изображение. Качественное отличие тепловизионных приборов от приборов видимого диапазона состоит в том, что они формируют изображение за счёт собственного теплового излучения объекта, а не за счёт отражённого света и различий в отражательной способности элементов объекта. В дальнем ИК-диапазоне диапазоне длин волн  $8\div 14$  мкм располагаются максимумы мощности излучения слабо нагретых тел (для 8 мкм – это тела с температурой плюс  $96^{\circ}\text{C}$ , а для 14 мкм соответственно минус  $60^{\circ}\text{C}$ ), т.е. тепловизор, работающий в этом диапазоне позволяет формировать тепловое изображение наиболее интересных объектов (людей, животных, машин, оборудования, строительных конструкций, электросетей, трубопроводов, участков поверхности Земли и т.д.) при полном отсутствии и независимо от освещения, только за счёт собственного излучения объекта.

На рис. 1 приведены окна прозрачности атмосферы Земли, которые определяют важнейшие диапазоны длин волн, имеющие практическое значение для применения ИК техники:

- 1) ближний ИК диапазон (NIR)  $0,75\div 1,4$  мкм;
- 2) коротковолновый ИК диапазон (SWIR)  $1,4\div 3,0$  мкм;
- 3) средний ИК диапазон (MWIR)  $3\div 8$  мкм;
- 4) длинноволновый ИК диапазон (LWIR)  $8\div 15$  мкм;
- 5) дальний ИК диапазон (FIR)  $15\div 1000$  мкм.

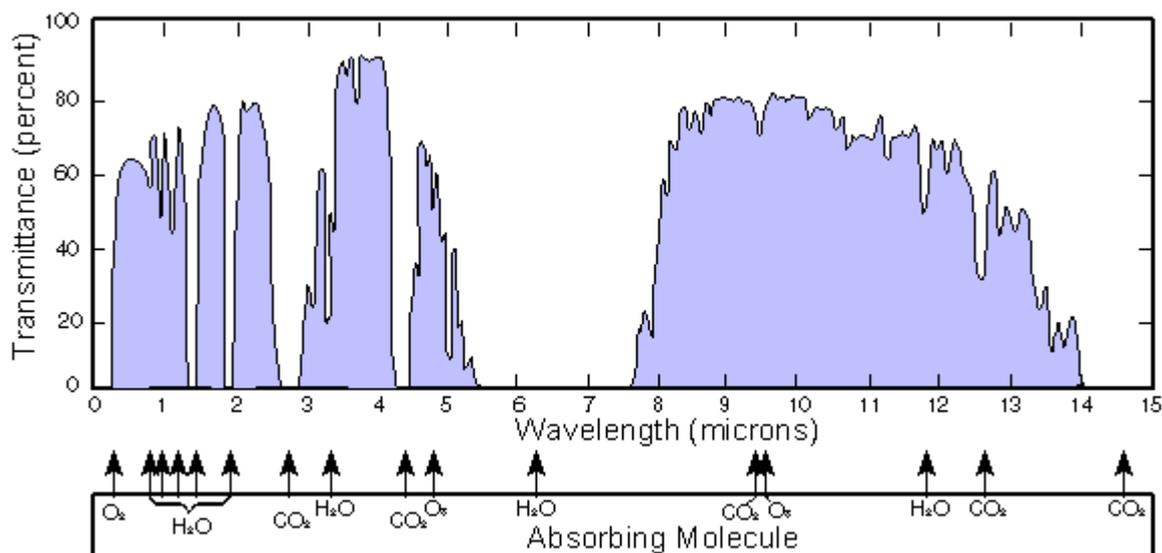


Рис. 1 Пропускание атмосферы на горизонтальной трассе на уровне моря протяженностью 1,8 км при толщине слоя осажденной воды 17 мм [14].

Тепловизионные приборы с 60-х годов XX века развивались по двум основным направлениям: с использованием дискретных приемников излучения совместно с механическими системами сканирования (развертки) изображения и приборов без механического сканирования. Теоретические основы тепловидения и техника тепловизионных приборов достаточно подробно рассмотрены в литературе [15-25]. При этом можно выделить несколько поколений тепловизионных приборов, которые полностью определяются типом ИК-приёмника. Первое поколение основано на применении одиночных приемников излучения и двумерной развертки изображения с помощью сканирующей оптико-механической системы, второе поколение – на применении одномерных линеек фотоприемников и матриц фотоприемников в виде 2 – 6 линеек с ВЗН (временная задержка и накопление) и одномерной оптико-механической развертки изображения. Третье поколение основано на применении “смотрящих” фокально-плоскостных двумерных многоэлементных матриц фотоприемников (FPA – Focal Plane Array) без использования оптико-механических систем развертки изображения [26]. Перечисленные выше типы приборов до 1990-х гг были охлаждаемыми, т.е. для глубокого (криогенного) охлаждения матрицы ( $T=75\div 80\text{K}$ , т.е. около минус  $200^{\circ}\text{C}$ ) использовалась дорогостоящая газовая холодильная машина, работающая по замкнутому циклу

Сплит-Стирлинга (возможны менее сложные системы охлаждения с ограниченными возможностями применения).

Последнее поколение - неохлаждаемые ИК-системы с применением микроболометрических (МБ) и пирозлектрических (ПЭ) фокальных матриц большого формата были разработаны сравнительно недавно (в 1990-е годы) и к настоящему времени достигли стадии промышленного производства. Основное их преимущество - отсутствие охлаждения, делает их экономичными по потребляемой мощности, более легкими и более дешевыми, чем охлаждаемые тепловизоры. Для неглубокого охлаждения ( $T=150\div 250\text{K}$ ) или термостабилизации работы неохлаждаемой МБ-матрицы используется система термоэлектрического охлаждения. На рис. 2 представлена упрощенная схема классификации тепловизионных устройств.

Современное фотоприёмное устройство, как правило, включает матрицу фоточувствительных элементов, каждый из которых электрически подключён к соответствующему элементу другой матрицы - кремниевой интегральной схемы накопления и считывания фотосигналов (мультиплексору). У охлаждаемых приборов обе эти матрицы помещены в вакуумную полость дьюара, обеспечивающего теплоизоляцию и ограничение фоновой радиационной нагрузки. Дьюар стыкуется с охладителем микрокриогенной системы (МКС), принцип действия которой основан на обратном газодинамическом цикле Стирлинга (практикуется также интегральный вариант стыковки — когда гильза охладителя одновременно является внутренней частью дьюара). Наконец, в комплект ФПУ входят электронные микросхемы контроля и управления, осуществляющие генерацию необходимых постоянных смещений и тактовых импульсов, контроль работы микрокриогенной системы и предварительную обработку сигнала изображения вплоть до оцифровки выходного сигнала.

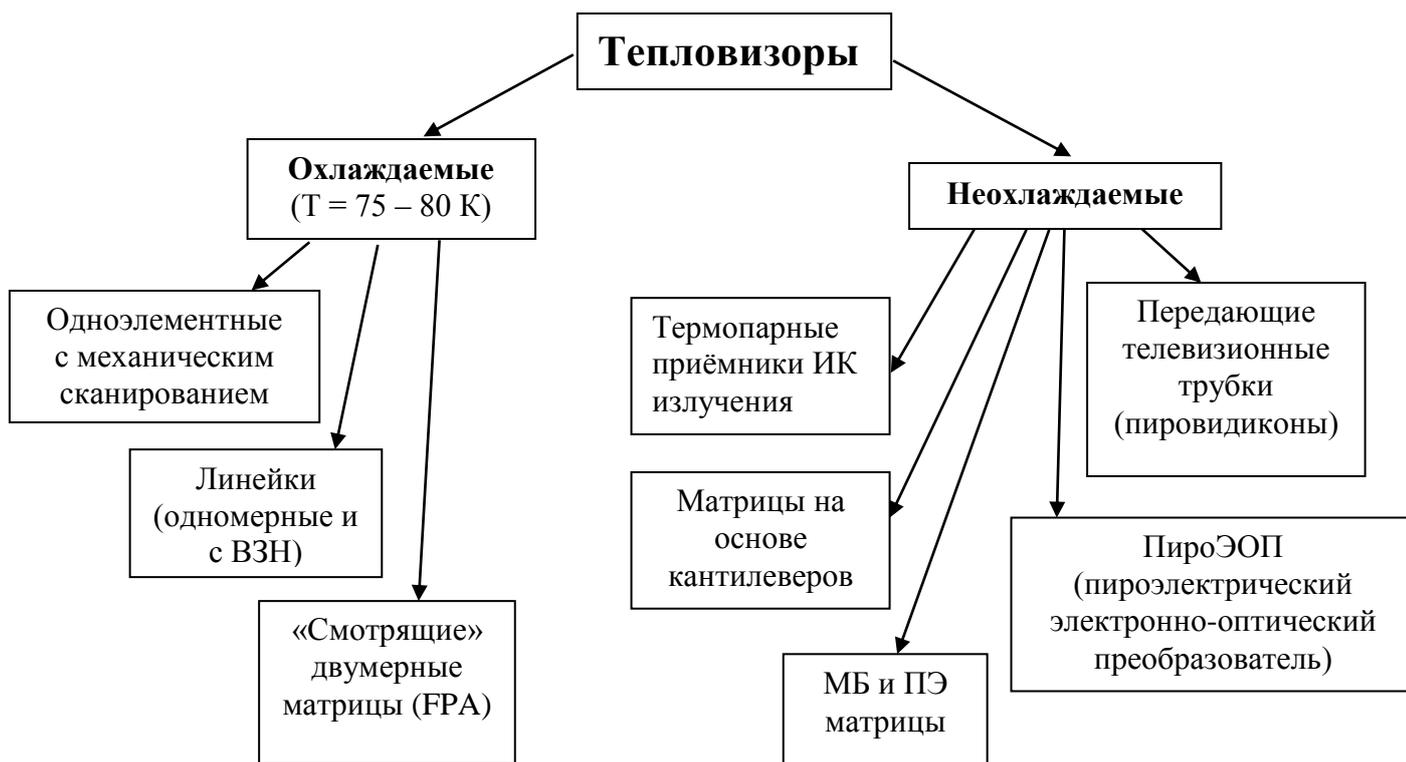


Рис. 2 Упрощённая схема классификации тепловизоров

Современные охлаждаемые матрицы ИК-фотоприемников могут быть выполнены на основе различных материалов – халькогенидов свинца (PbS, PbSe), соединения кадмий-ртуть-теллур – HgCdTe (КРТ), антимонида индия (InSb), силицида платины (PtSi), примесных кремния (Si:x) и германия (Ge:x), многослойных структур с квантовыми ямами на базе GaAs/AlGaAs – так называемых QWIP детекторов (QWIP – Quantum Well Infrared Photodetector) (таблица 2, [19, 21, 25, 26]).

При использовании неохлаждаемых матриц значительно снижаются габариты и стоимость фотоприёмного устройства, что послужило толчком для быстрого роста их производства и применения в гражданских отраслях. При этом существуют реальные возможности снижения NETD (Noise Equivalent Temperature Difference) – эквивалентной шуму разности температур до 10 мК (при условии использования светосильного ИК-объектива с относительным отверстием не менее 1:1) и уменьшения размеров элементарного фотоприемника матрицы до теоретических пределов – порядка 15 мкм для области спектра  $\lambda=8\div 14$  мкм.

В качестве материалов для пироэлектрических приемников излучения используются цирконаты свинца, например цирконат титанат лантана-свинца (PLZT), ниобаты, титанаты бария-стронция (BST) и свинца-скандия (PST), танталат лития ( $\text{LiTaO}_3$ ), органические пироэлектрики, например, сополимеры винилиденфторида. Накоплен многолетний и успешный опыт по разработке пироэлектрических приемников излучения (ППИ), в том числе матричного типа. ППИ-технология всегда характеризовалась большими инвестициями и исследованиями, стимулировалась целым рядом правительственных программ США, например, LOCUSP (Low Cost Uncooled Sensor Prototype), HIDAD (High Density Array Development) и др. Легкие ИК-прицелы для винтовок на матричных ППИ небольшого формата (100x100) были разработаны в 80-е гг., то есть значительно раньше МБ-систем (90-е гг.).

Для изготовления микроболометров в основном используют оксиды ванадия ( $\text{V}_x\text{O}_y$ ) и аморфный кремний [14, 27, 28]. Принцип работы микроболометров заключается в изменении сопротивления материала при поглощении ИК-излучения. В качестве материалов для термочувствительного слоя микроболометров преимущественно используются те, в которых этот эффект наиболее выражен при температурах, близких к комнатной, и которые технологически совместимы с процессами изготовления кремниевых БИС.

## **1.2 Мировые технологические лидеры и тенденции развития в области разработки и производства многоэлементных тепловых приёмников**

Развитие тепловизионной техники в мире пошло по пути создания неохлаждаемых тепловизоров, в основе которых лежат пироэлектрические и микроболометрические матрицы (рис. 3), изготавливаемые по микроэлектронным тонкопленочным технологиям, совместимым с кремниевой микроэлектроникой. Лидирующие мировые производители (в основном фирмы США, Франции и Великобритании), такие как, FLIR Systems, Raytheon, L3 Communications, DRS Technologies, BAE Systems, Ulis, Sofradir, Thales, Sagem и другие, вкладывая сотни млн. долларов в развитие этого направления, достигли для серийных образцов эквивалентной шуму разности температур около  $0,1^\circ\text{C}$  и разрешающей способности до 1024x768 пикселей. Дальнейшее повышение

указанных параметров для неохлаждаемых матриц связано с еще большими вложениями и происходит не такими быстрыми темпами, как ожидалось, т.к. их изготовление чрезвычайно сложная технологическая задача, решение которой оказалось под силу только самым передовым производителям (в основном в США).



Рис. 3 Внешний вид неохлаждаемых микроболлометрических матриц на основе аморфного кремния

По данным Maxtech International (2004 Commercial and Dual Use Market) основными игроками мирового коммерческого рынка тепловизоров в 2004 г. были следующие компании:

FLIR Systems (США) - 40%	Общий объём рынка - \$946 млн. Темпы роста рынка - 17%
L-3 FCommunications (США) -10%	
BAE Systems (Великобритания) - 5%	
Raytheon (США) - 4%	
Следующие 10 фирм - 23%	

Коммерческий мировой рынок ИК продукции (прежде всего тепловизионных приборов) в 2000 г. превышал 650 млн. долларов и по данным Maxtech International (США) в 2005 г. достиг 946 млн. долл. при среднем годовом росте в 2005 г. около 17%. Наибольший прирост в дальнейшем ожидается в продажах тепловизоров для пожарных и для автомобилистов (напомним, что мировой выпуск автомобилей более 280 тысяч штук ежедневно).

Мировой рынок тепловизоров на основе микроболлометрических матриц в 2014 г. оценивался уже в \$20 млрд.

В России и ближнем зарубежье реализуются тепловизоры различных производителей США, Японии, Германии, Франции. Есть производство и в

Китае (Wuhan Guide Infrared Technology Co., ULIRvision, DALI, Guangzhou SAT Infrared Technology Co, North Guangwei Technology INC (GWIC)). В этих устройствах в основном применяются микроболометрические и пироэлектрические матрицы производства США (фирмы FLIR Systems, L3 Communications), Франции (фирмы ULIS, Sofradir), а также Китая (GWIC).

**Таблица 1** Тенденции роста мирового рынка коммерческих и ИК систем двойного применения

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	CAGR*
ИК охлаждаемые системы	706	780	870	972	1085	1201	1342	11%
ИК неохлаждаемые системы	638	740	861	1004	1172	1371	1659	17%
Общее число проданных ИК систем	1344	1520	1731	1976	2257	2572	3001	14%
ИК термометры	160	165	170	75	80	85	91	3%
Все системы в сумме	1504	1685	1901	2151	2437	2757	3192	13%

\* «CAGR» - Compound Annual Growth Rate (среднегодовые темпы роста за шестилетний период).

По данным Maxtech International общее мировое производство как коммерческих, так ИК систем двойного применения в 2005 г. составляло около 70 000 шт., а в 2011 уже около 500 000 шт., что в денежном выражении соответственно – 1,3 млрд. и 3 млрд. долл. США. Тенденции роста мирового рынка коммерческих и ИК систем двойного применения (в млн. долл. США) отражены в таблице 1. В таблице 2 представлены основные свойства материалов ИК детекторов.

Снижение цены ведет к лавинообразному росту использования тепловизоров, что позволит обеспечить многочисленные применения в

промышленности, медицине и других гражданских областях.

**Таблица 2** Основные свойства ИК детекторов в зависимости от чувствительного материала

Материал	Режим работы	Рабочая температура, К	Постоянная времени, мкс	Диапазон длин волн, мкм	D*, см Гц <sup>1/2</sup> /Вт
InSb	PV	77	0,1-2	3-5	4x10 <sup>10</sup>
HgCdTe	PV	195	2	3-5	4x10 <sup>10</sup>
HgCdTe	PC	77	0,5-2	8-12	2x10 <sup>10</sup>
PtSi	Schottky	77	100	3-5	2x10 <sup>9</sup>
PbSe	PC	300	1	3-5	1x10 <sup>9</sup>
Pyroelectric	N/A	300	100-10,000	1-35	8x10 <sup>8</sup>
Microbolomet	N/A	300	10,000	8-12	1,1x10 <sup>9</sup>

PV = Photovoltaic (фотовольтаический); PC = Photoconductive

(фотопроводящий); 77 К = -196 °С (температура жидкого азота); 195 К = -78 °С; 300 К = +27°С (комнатная температура); D\* - обнаружительная способность.

Мировой тенденцией является концентрация разработки и производства ИК матричных фотоприёмных устройств в ограниченном числе мощных фотоэлектронных фирм.

Выпуском микроболOMETрических матриц, модулей и камер занимаются более 25 фирм различных стран - США, Франции, Швеции, Германии, Англии, Японии, Израиля и др. Известно также, что Германия (фирма AIM), Израиль (фирмы SemiConductor Devices (SCD), OPGAL) и Китай (фирмы GWIC, Guangzou SAT Infrared Technology, WuHan Guide Electronic Industrial) также включились в разработку микроболOMETрических матриц и других перспективных ИК детекторов.

Следует отметить, что фирма Raytheon планировала поставлять ИК-системы на основе пироэлектрических приёмников для оснащения автомобиля "Cadillac" фирмы General Motors с целью улучшения видимости при вождении днем (в туман, дождь) и ночью. В проект заложена цена одной системы – до 2 тыс. долл. США, что может быть реализовано только при массовом выпуске камер. Аналогичный проект для автотранспорта пытается осуществить и

американская фирма FLIR Systems, однако главным сдерживающим фактором является цена тепловизора [29].

Основные направления создания следующего поколения тепловизоров: уменьшение размеров пикселя до 12 мкм и увеличение формата матриц и частоты кадров, расширение спектрального диапазона до 3÷14 мкм, разработка двухдиапазонных и многодиапазонных матриц, расширение функциональных возможностей микроэлектронных блоков, совершенствование алгоритмов цифровой обработки изображений и поиск новых технологий при изготовлении ИК-объективов.

### **1.3 Конструктивные решения и основы технологии изготовления тепловых приёмников инфракрасного излучения**

В англоязычной литературе используется название тепловых приёмников - неохлаждаемые матричные приемники в фокальной плоскости - UFPA (Uncooled Focal Plane Arrays).

#### **1.3.1 Пирозлектрические и болометрические матрицы**

Одним из основных преимуществ тепловизионных систем на основе тепловых приемников ИК излучения в диапазоне длин волн 8÷14 мкм по отношению к системам с квантовыми фотоприёмниками является то, что для их работы не требуется глубокого охлаждения до низких температур, обычно до температуры жидкого азота 77К. Применение криогенной системы влечет повышение стоимости, увеличение габаритов и времени готовности, снижение надёжности, а также общее усложнение конструкции ИК системы.

История развития многоэлементных тепловых приёмников ИК излучения описана в [30, 31]. В 1991 г. начала выполняться американская программа LOCUSP (Low Cost Uncooled Sensor Prototype). Первоначально были разработаны пирозлектрические матрицы гибридной сборки для диапазона длин волн 8÷14 мкм с использованием полимерных меза-изоляторов, рис. 5 [32].

Затем появились монокристаллические пирозлектрические матрицы на основе микромостиковых структур [33, 34], изготовление которых затруднялось высокими температурами термообработки сегнетоэлектрической керамики

титаната бария-стронция (BST), благодаря чему на первый план стали выходить монокристаллические матрицы с микроэлектронными структурами на основе нитрида кремния и слоем  $\text{VO}_x$ , в качестве терморезистора [14].

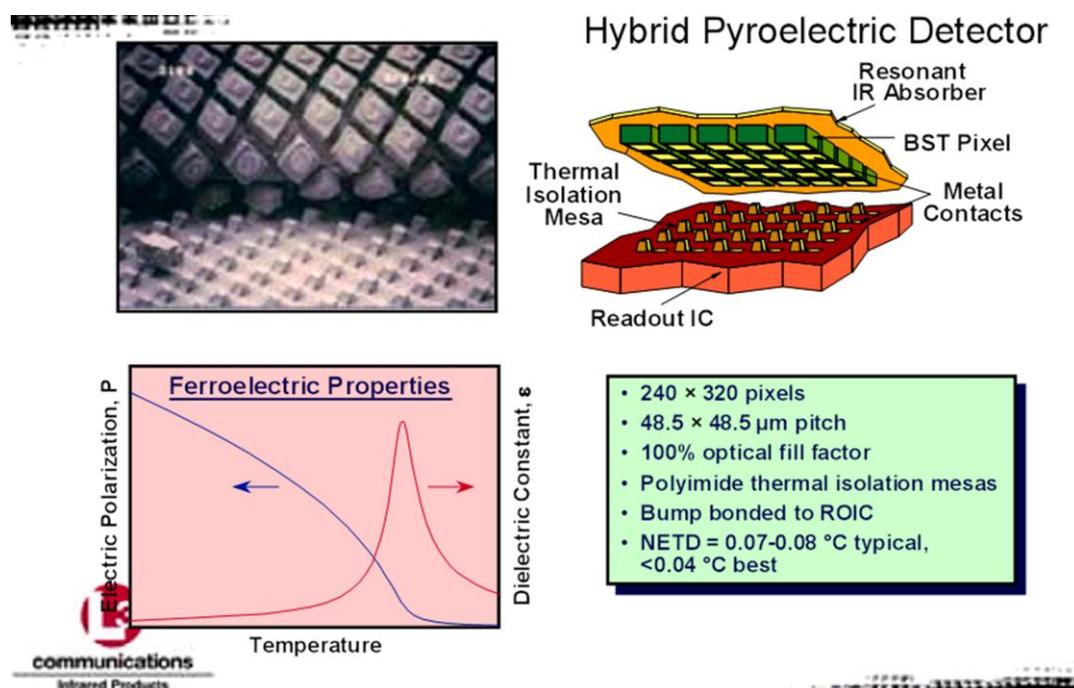


Рис. 5 Принцип изготовления и параметры пьезоэлектрической матрицы гибридной сборки [32].

Появление микроболометрических матриц на основе аморфного кремния обязано дальнейшему развитию принципа совместимости технологии изготовления с базовыми технологиями кремниевой микроэлектроники. Кроме того, успехи в разработке микроболометрических матриц стали возможными благодаря бурному развитию цифровой и микропроцессорной техники, повышением её производительности, снижением габаритов и стоимости.

### Пьезоэлектрические матрицы гибридной сборки с использованием полимерных меза-изоляторов

Первые гибридные матрицы на основе BST (титаната бария-стронция) были разработаны в Texas Instrument (США), затем работы были продолжены в Raytheon Commercial Infrared (США) [28].

Представленная на рис.6 [35, 36] конструкция чувствительного элемента (ЧЭ) учитывала трудность изготовления пьезоэлектрических элементов сегнетоэлектрической керамики непосредственно на кремниевой микросхеме

считывания по причине высоких температур их термообработки.

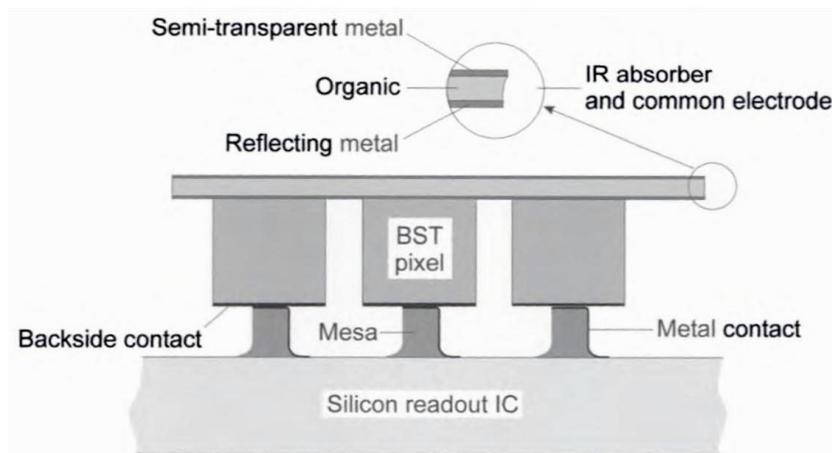


Рис. 6 Конструкция чувствительного элемента пироэлектрической матрицы гибридной сборки [35].

Например, для выращивания пироэлектрических плёнок семейства перовскитов (BST, PST,  $\text{PbTiO}_3$ , PZT, PLZT и др.) требуются температуры порядка  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  [5] для формирования их пироэлектрических свойств. При этом, как указывалось в [33], критическая температура для CMOS металлизации межсоединений считывающей схемы составляла до  $550^\circ\text{C}$  при кратковременном отжиге, таким образом, из-за технологических сложностей, первыми были изготовлены именно матрицы гибридной сборки, в которых чувствительная к ИК излучению структура изготовлялась отдельно и затем совмещалась с кремниевым мультиплексором. В представленной на рис. 5, 6 конструкции в качестве тепловых меза-изоляторов использовались ПИ столбики.

В поглощающей излучение структуре использовался четвертьволновый резонатор. Принцип работы заключался в том, что в момент подключения очередного чувствительного элемента считывался потенциал между верхним и нижним электродами, сформированный зарядом  $Q$ , пропорциональным разогреву пироэлектрического слоя ЧЭ:

$$Q = p \cdot S_p \cdot \Delta T \quad (1),$$

где  $p$  – пироэлектрический коэффициент ( $\text{Кл}/\text{м}^2\text{К}$ );

$S_p$  – площадь поверхности пироэлектрика ( $\text{м}^2$ );

$\Delta T$  – изменение температуры пироэлектрика (К).

Несмотря на сложность совмещения и ограничиваемые конструкцией параметры, в частности плохая теплоизоляция пикселя, было налажено серийное производство таких матриц на основе BST с числом элементов 320x240, размером пикселя 48,5 мкм, NETD = 0,07÷0,08 К. Впервые данная технология была продемонстрирована военным в 1979 г. и в дальнейшем получила название “Gold Standard Technology” (технология золотого стандарта). Такая матрица на основе сегнетоэлектрической керамики требовала термостабилизации не выше температуры Кюри ( $T_c$ ), которая для BST составляла около 35°C.

### **Монолитные пироэлектрические матрицы на основе микромостиковых структур**

Одной из первых в применении к ИК приёмникам MEMS-технология была использована для изготовления матричного ИК пироэлектрического приёмника, разработанного фирмой GEC-Marconi в 1995г [33], микрофотография поверхности которого приведена на рис.7.

В данной конструкции использовался тонкоплёночный пироэлектрик, а также микромостиковая структура на основе нитрида кремния, подвешенная на двух опорах над считывающей микросхемой.

Такого типа конструкции были использованы также и для изготовления микроболометрических матриц на основе терморезистивного эффекта с использованием тонкоплёночных слоёв  $VO_x$  или поликристаллического кремния, пример на рис. 8 [27]. Конструкции таких микромостиковых структур предполагают наличие у разработчика внушительного арсенала технологического оборудования и «ноу-хау». При этом одной из важнейших проблем является устранение механических напряжений в многослойных тонкоплёночных структурах.

В работе Sandia National Laboratories [37] исследована возможность применения тонких плёнок  $SiO_2$  аэрогеля в качестве теплоизоляции чувствительных элементов от подложки. Основные трудности при использовании аэрогеля заключались в необходимости формирования слоя для

планаризации его поверхности, который снижал тепловое сопротивление всей структуры. При этом с ростом толщины аэрогеля увеличивалась пористость его поверхности, кроме того, при нагреве выше  $600^{\circ}\text{C}$  аэрогель начинал разрушаться.

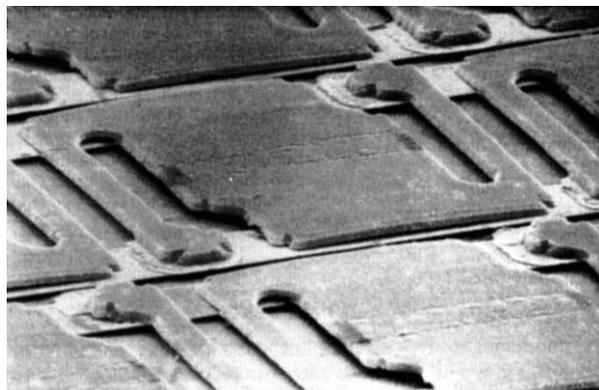


Рис.7 Пример микромостиковой структуры на основе нитрида кремния, толщиной  $0,5\ \mu\text{м}$  для пироэлектрического матричного приёмника, разработанного фирмой GEC-Marconi в 1995г [33], микрофотография получена с помощью РЭМ.

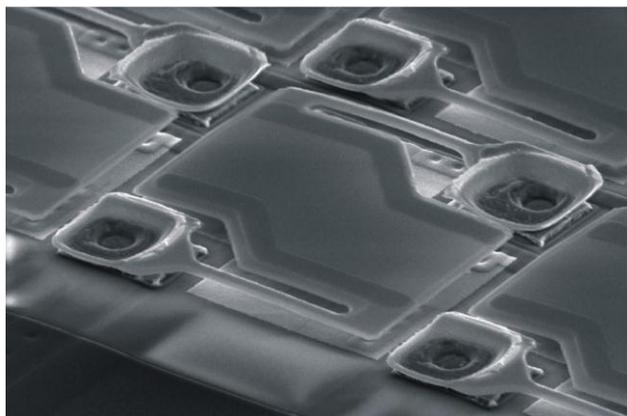


Рис. 8 Пример конструкции микроболометрической матрицы [27], микрофотография получена с помощью РЭМ. Мостики подвешены над Si кристаллом на высоте  $2,5\ \mu\text{м}$ , размер мостиков  $48 \times 48\ \mu\text{м}$ , зазор между мостиками  $3\ \mu\text{м}$ , шаг элементов и размер пикселя -  $51\ \mu\text{м}$ , ширина опорной балки («ножки») -  $1,6\text{--}1,8\ \mu\text{м}$ .

Последние достижения для пироэлектрических матриц получены в L-3 Communication Infrared (США) и описаны в работе [34]. На рис. 9 показана конструкция пикселя такой матрицы. Необходимая для кристаллизации пироэлектрической плёнки температура составляла около  $500^{\circ}\text{C}$ , поэтому нижний электрод изготовлялся из оксида никель-лантана. Термостабилизация

здесь не требовалась, т.к.  $T_c$  для PLZT (цирконат-титанат свинца с добавкой лантана) составляла около  $350^\circ\text{C}$ .

При выборе оптимального пьезоэлектрического материала для ИК фотоприёмника используют коэффициент качества пьезоэлектрика по напряжению [38]:  $F_v = \rho / \epsilon \epsilon_0 C_v, (\text{м}^2/\text{Кл})$  (2),

где  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{Ф/м}$  (диэлектрическая постоянная),  $C_v$  – объёмная теплоёмкость,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\rho$  – пьезоэлектрический коэффициент.

Для плёночных материалов также используют:

$$F_v^* = \rho / \epsilon \epsilon_0 (\text{кВ/Км}) \quad (3).$$

**Таблица 3** Основные свойства пьезоэлектриков

№	Материал	$F_v = \rho / \epsilon \epsilon_0 C_v,$ $\text{м}^2/\text{Кл}$	$F_v^* = \rho / \epsilon \epsilon_0,$ $\text{кВ/Км}$	$C_v,$ $10^6$ $\text{Дж/м}^3\text{К}$	$\rho,$ $10^{-4}$ $\text{Кл/м}^2\text{К}$	$\epsilon,$ отн.ед.
1	ДФТА пленка	0,25 (max0,56)	625(max1400)	2,5	0,2-0,5	4-5
2	$\text{Pb}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{Ti}_{0,99}\text{O}_3$ кер.	0,33	1072	3,2	9,5	100
3	PVDF/TrFE пленка	0,24 (max0,29)	576(max696)	2,4	0,2-0,4	6-8
4	TGS крист.	0,22(max0,36)	506(max832)	2,3	2,8	47
5	PLZT ( $T_c=350^\circ\text{C}, T_{отж}=500^\circ\text{C}$ )		64,5		1,5-2	350
6	PLZT 7,5/8/92-20/80/(001)/ Pt/MgO эпитакс.	0,06-0,18	160-480	2,6	3,6-8,2	193- 260
7	(PST) $\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ плён	0,042	104	2,5	1,5- 60	6500
8	(BST) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ $x=0,3-0,35$	0,01	22,6	2,5	8	4000
9	$\text{Pb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ крист.	0,22	440	2	3,2	81
10	PVDF пленка	0,15 (max0,18)	360(max432)	2,4	0,1-0,3	8-10
11	$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ крист.	0,19	380	2	1,1-2	40-50
12	$\text{LiTaO}_3$ крист.	0,16	512	3,2-3,4	1,8-2,7	40-54
13	$\text{LiTiO}_3$ крист.	0,14	448	3,2	1,7	43
14	$\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,975}\text{O}_3$ крист.	0,088	310	3,53	5,5	200
15	$\text{LiPbO}_3$ крист.	0,086	241	2,8	0,4-0,8	28
16	$\text{PbTiO}_3$ пленка	0,08	242	2,9-3,2	5,3-9,5	80-200
17	$\text{LiNbO}_3$ крист.	0,052	151	2,9	0,4	30

18	ЦТС пленка (0,52/0,48)	0,043	112	2,6	5-6	600-900
19	ZnO пленка	0,014	101	7,23	0,1	11
20	PbMgZn-NbO/(100)/PtMgO sol-gel (900 <sup>0</sup> C), внеш. инд.	0,34	989	2,85	140	1600
21	NaNO <sub>2</sub>		1130		0,4	4
22	PbZrTiO <sub>3</sub>	0,06	148	2,5	3,8	290
23	Porous PCT 15/(111)Pt sol-gel (Pb <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> )	0,14	276	2	2,2	90
24	LiNbO <sub>3</sub> /(006) пленка/sputter	0,08	267	3,2	0,71	30
25	PbTiO <sub>3</sub> /(001)Pt/MgO эпит.	0,09	291	3,2	2,5	97
26	PLT5-15/(001)Pt/MgOэпит.	0,06-0,17	196-565	3,2	4-13	100-350
27	PCT (Pb <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> ) 30/(001)/Pt/MgO	0,06	202	3	5,2	290
28	Compozite BaTiO <sub>3</sub> / p(VDF:TrFE), 70/30	0,2	527	2,5	0,7	15
29	PZT thick film	0,05	136	2,5	2,66	220

$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  (Ф/м) - диэлектрическая постоянная;  $C_v$  – объёмная теплоёмкость;  $\epsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость;  $p$  – пьезоэлектрический коэффициент;  $F_v, F_v^*$  – коэффициент качества по напряжению.

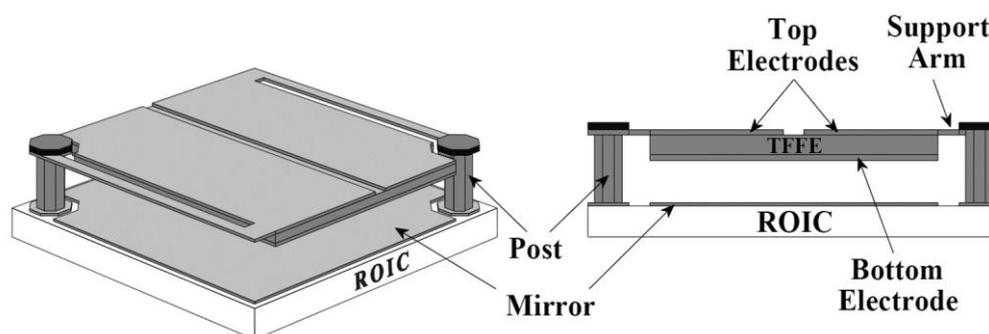


Рис. 9 Конструкция пикселя монолитной пьезоэлектрической матрицы на основе тонкоплёночного пьезоэлектрика PLZT [34].

Основные параметры для пьезоэлектрических материалов указаны в таблице 3, в том числе и для плёнок PLZT. Толщина пьезоэлектрической плёнки в данной конструкции составляла 0,4 мкм, зазор между нижним электродом и зеркалом – около 2 мкм, что соответствует резонансному поглощению для

диапазона длин волн  $8 \div 14$  мкм.

Эквивалентная схема пикселя, как видно на рис. 9, состоит из двух последовательных конденсаторов, измеренная емкость элементарного детектора  $C_{det}=3,5$  пФ. Изготовленная таким образом матрица имела следующие параметры: число элементов  $320 \times 240$ , размер пикселя  $48,5$  мкм, NETD около  $0,08$  К, при этом в работе [34] отмечалась возможность уменьшения пикселя и соответственно увеличения разрешения при условии дальнейшего финансирования и исследования потребностей в таких приборах.

### **Монолитные микроболометрические матрицы с микростиковыми структурами на основе нитрида кремния и слоем $VO_x$ в качестве терморезистора**

Матрицы с микростиковыми структурами на основе нитрида кремния и слоем  $VO_x$  впервые были разработаны в Honeywell (США) в середине 1990-х гг. [28]. На рис. 8, 10 приведён пример известной конструкции пикселя микроболометрической матрицы.

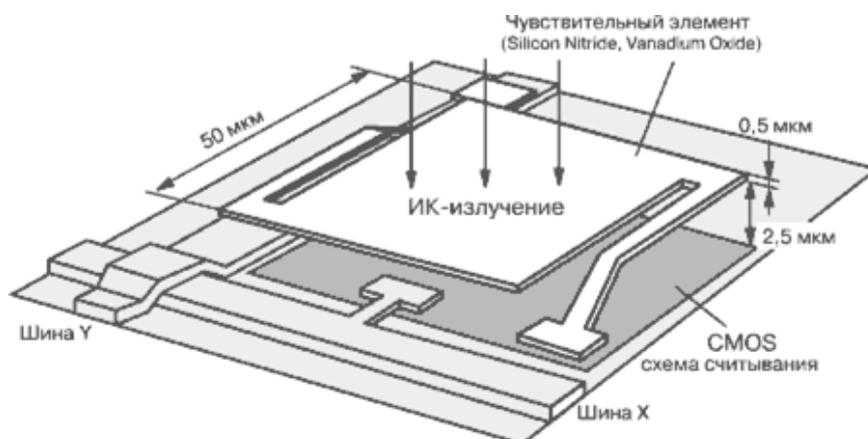


Рис. 10 Конструкция пикселя матричного теплового приемника, изготовленного по MEMS технологии.

По аналогии с рассмотренной выше пирозлектрической матрицей здесь использовалась микростиковая MEMS-конструкция, однако кремниевая микросхема считывания регистрировала изменение термосопротивления чувствительного слоя  $VO_x$  болометра при его разогреве. Разработанная в ИФП СО РАН [27] последовательность технологических операций включала «нанесение жертвенного ПИ слоя и формирование в нём окон; нанесение

нижнего слоя нитрида кремния толщиной 0,15 мкм и вскрытие в нём окон до алюминиевых контактов к мультиплексору; формирование нихромовой разводки и островков слоя оксидов ванадия; нанесение верхнего слоя нитрида кремния толщиной 0,15 мкм и формирование мостиковой структуры; удаление ПИ в кислородной плазме. Термочувствительные слои  $VO_x$  получали золь-гель методом, состоящим в нанесении при комнатной температуре тонкого слоя раствора алкоксидов ванадия  $VO(OR)_n$ , в его дальнейшем высушивании, отжиге и восстановлении в водородной среде» [27, 39, 40]. С помощью представленной на рис. 8 конструкции были получены следующие параметры: матрица имела 320 x 240 пикселей, мостики из нитрида кремния толщиной 0,15 мкм подвешены над Si кристаллом на высоте 2,5 мкм, размер мостиков 48 x 48 мкм, зазор между мостиками 3 мкм, шаг элементов и размер пикселя - 51 мкм, ширина опорной балки («ножки») - 1,6÷1,8 мкм, сопротивление болометра при комнатной температуре около 50 кОм, температурный коэффициент сопротивления  $TКС = - 2\%/K$ . Спектральный диапазон чувствительности по уровню 0,5 составил 8,3÷13,5 мкм, достигнута NETD не более 100 мК. Одним из основных параметров, определяющих качество микроболометра, является температурный коэффициент сопротивления (ТКС):

$$TКС = \Delta R/R \cdot \Delta T \quad (4),$$

где  $R$  - сопротивление терморезистивного слоя,  $\Delta R/\Delta T$  – изменение этого сопротивления при нагреве на 1 градус.

### **Монолитные микроболометрические матрицы с микромостиковыми структурами на основе аморфного кремния**

Технология с использованием аморфного кремния впервые была разработана в Texas Instruments (США) [41] и была направлена на снижение цены приборов и их коммерческое использование. Далее она распространилась в Австралию, Канаду и Японию, но одним из основных лидеров стала французская фирма Ulis, которая разрабатывает неохлаждаемые матрицы на основе аморфного кремния с 1992 г. Использование аморфного кремния вместо нитрида кремния и  $VO_x$  позволило упростить конструкцию и сделать технологические процессы полностью совместимыми с кремниевой CMOS-

технологией. Особенности технологии изготовления и параметры матрицы фирмы Ulis на аморфном кремнии описаны в [42].

На рис. 11 показаны основные этапы технологии изготовления a-Si микроболометров с использованием жертвенного слоя [42]. При этом была проведена работа по оптимизации поглощения ИК излучения в диапазоне 8-14 мкм, для чего подбиралось поверхностное сопротивление металлического поглощающего слоя около 377 Ом/квadrat и тщательно выдерживался зазор между алюминиевым зеркалом и поглощающим слоем около 2 мкм. Температурный коэффициент сопротивления достиг  $\text{TKC} = 2,5\%/K$ . Тепловое сопротивление тепловым утечкам для пикселя размером 25 мкм составило  $7 \cdot 10^7$  (K/Вт).

Современные лучшие матрицы фирмы Ulis на a-Si достигли разрешающей способности 640x480 [45] и 1024x768 [46] при размере пикселя 17 мкм, NETD = 40 мК. Основными преимуществами этого направления являются низкая стоимость, массовость производства, механическая прочность и стойкость к вибрациям, отсутствие термостабилизации, возможность групповой герметизации и корпусирования.

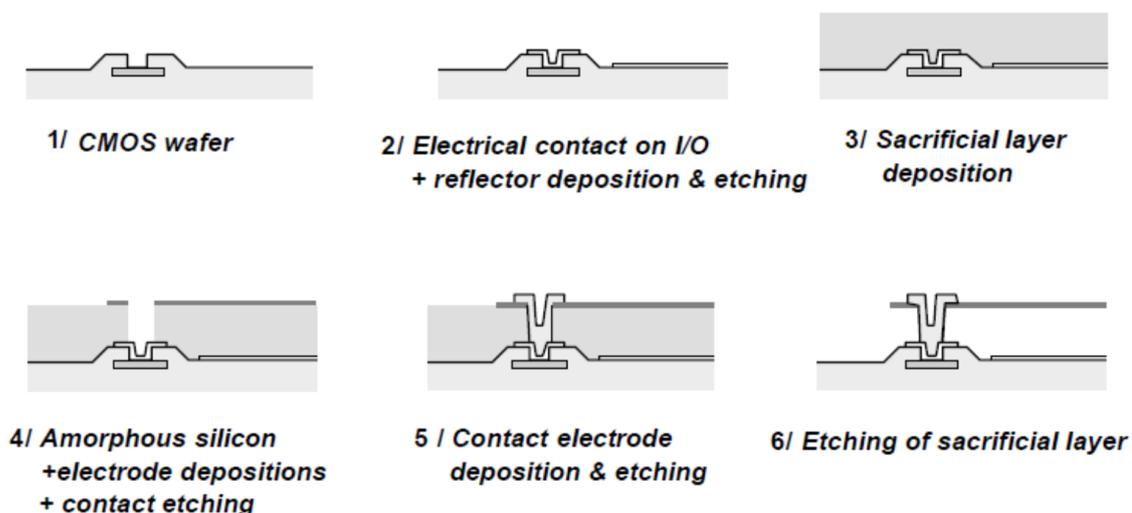
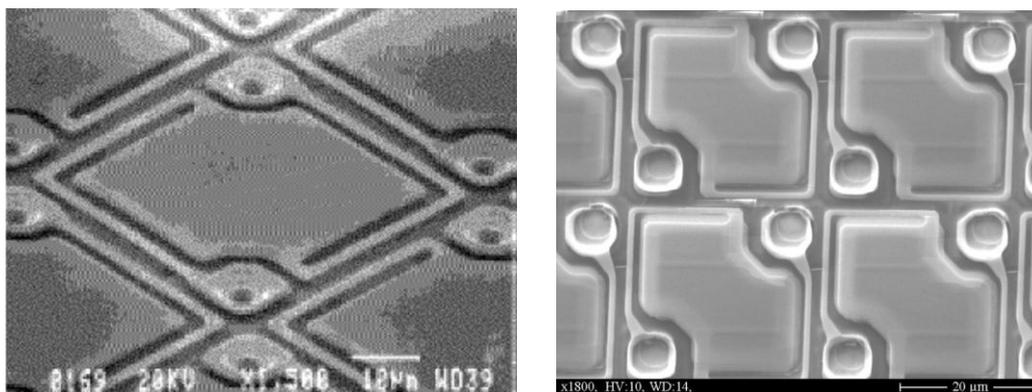


Рис. 11 Основные этапы технологии изготовления a-Si микроболометров

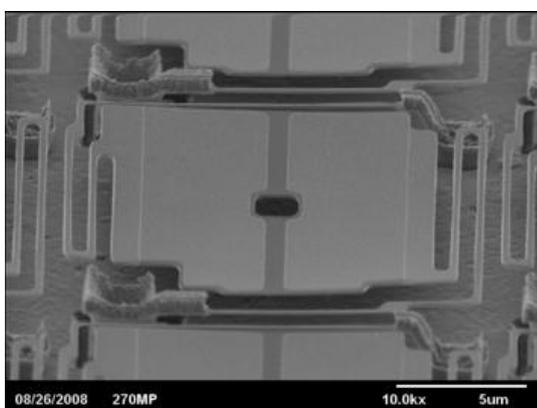
Дальнейшее развитие конструкции, представленной на рис. 10, пошло в направлении уменьшения размера ЧЭ до 17 мкм [43 - 47], что потребовало снижения тепловых утечек за счёт уменьшения поперечного сечения опорных «ножек» и увеличения их длины в 2-3 раза. При этом были отработаны почти все возможные геометрические конфигурации. Например, в работе [48] описана

конструкция фирмы Raytheon (США), а в [49] фирмы Semi Conductor Devices (Израиль) на основе  $VO_x$ , представленные на рис. 12 (а) и 12 (б) соответственно.

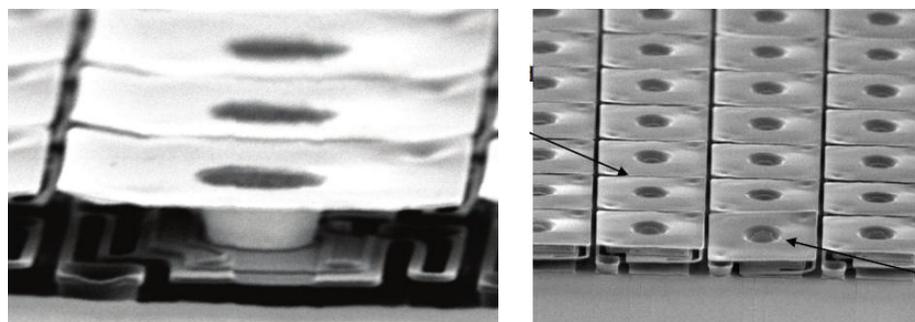
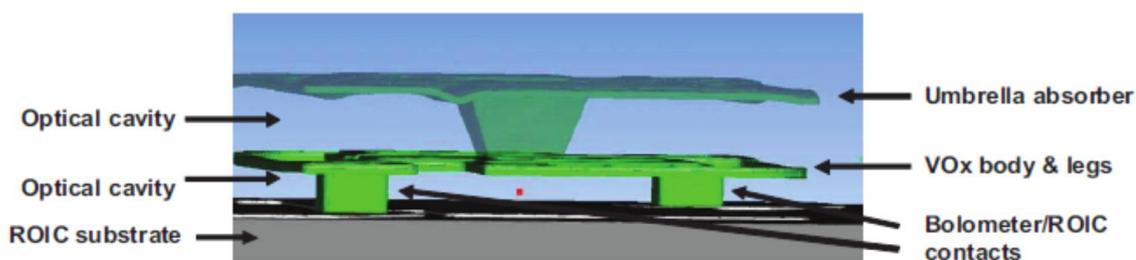


(а)

(б)



(в)



(г)

Рис. 12 Варианты конструкции микроболометров с повышенной теплоизоляцией.

В работе [43] использовалась ещё более сложная конструкция для матрицы 1024x768 пикселей и шагом 17 мкм фирмы L-3 Communications (США) на основе a-Si/a-SiGe микроболометра, представленная на рис. 12в.

Благодаря использованию процессов фотолитографии с технологическими нормами 0,35 мкм, ширина опорных «ножек» была уменьшена до 0,4 мкм, а их длина увеличена в 3 раза (рис. 12в), по сравнению с традиционной конструкцией (рис. 10).

При этом тепловое сопротивление тепловым утечкам для пикселя размером 17 мкм было увеличено до  $2 \cdot 10^8$  (К/Вт), что соответствует теплопроводности от пикселя к подложке 5 нВт/К. Температурный коэффициент сопротивления достиг  $\text{TKC} = 3,9\%/K$ , NETD в диапазоне 8÷12 мкм для экспериментальных образцов составила 35 мК, а тепловая постоянная времени около 10 мс. Использование одновременно  $\lambda/4$ -резонансного поглощения в диапазоне 8÷12 мкм (LWIR) и  $3\lambda/4$ -резонансного поглощения в диапазоне 3÷5 мкм (MWIR) позволило расширить диапазон чувствительности.

Новый подход в совершенствовании конструкции пикселя был предпринят фирмой DRS Technologies (США) [44] для изготовления матрицы 640x480 и шагом структуры 17 мкм на основе  $\text{VO}_x$ , рис. 12г. Помимо двойного изгиба опорных «ножек», применённого для снижения тепловых утечек, на чувствительный элемент был поставлен «зонтик» для повышения эффективности поглощения ИК излучения. Кроме увеличения коэффициента заполнения до 90%, использование зонтика позволило расширить спектральный диапазон резонансного поглощения такой структуры от 3 мкм до 20 мкм. В статье указывается, что данная разработка направлена на миниатюризацию и повышение дальности применения в оружейных прицелах, системах вождения транспортных средств, очках ночного видения, беспилотных летательных аппаратах и финансировалась военными.

В заключение этого раздела важно провести сравнение характеристик, преимуществ и недостатков трёх основных технологий серийного производства тепловых матричных приёмников ИК излучения – пироэлектрических, болометрических на основе  $\text{VO}_x$  и болометрических на основе a-Si, которое приведено в таблице 4.

**Таблица 4** Сравнительные характеристики неохлаждаемых тепловизионных матриц, производимых серийно.

Характеристики	Болометрические матрицы на основе $VO_x$	Болометрические матрицы на основе a-Si	Пиро-электрические матрицы BST
NETD, типовая эквивалентная шуму разность температур (F/1, 300 К, 30 Hz), К	0,04	0,06	0,08
шумы	низкие Джонсоновские шумы $U_{ш} = (4kTR\Delta f)^{1/2}$ , R<100 кОм, высокие пространственные шумы	повышенные Джонсоновские шумы $U_{ш} = (4kTR\Delta f)^{1/2}$ , R~30 Мом, высокие пространственные шумы	минимально низкие пространственные шумы
$\tau$ (мс), тепловая постоянная времени	10	<10	>10
МТФ, функция передачи модуляции	в основном идеальная	в основном идеальная	низкая
Динамический диапазон	низкий	низкий	высокий
Требования к АЦП	16-20 бит	16-20 бит	12 бит
Требования к программной обработке	высокие	высокие	низкие
Совместимость с технологией кремниевой микроэлектроники	высокая	идеальная	низкая

Одним из существенных недостатков микроболометрических матриц на основе  $VO_x$  и a-Si является значительная неоднородность характеристик отдельных элементов матрицы до +/- 5% [42], связанная с технологическим разбросом толщины и сопротивления терморезистивного слоя на кремниевой

пластине, при этом, как отмечалось выше, лучшие значения температурного коэффициента сопротивления достигли  $\alpha = 3,9\%/K$  [43]. Для получения качественного изображения неоднородность чувствительности не должна превышать  $1\div 2\%$ . Технологически это требование весьма жесткое и поэтому приходится использовать корректирующую систему, которая уменьшает так называемые пространственные шумы теплового изображения.

Современная элементная база позволяет реализовать эффективные алгоритмы коррекции, компенсирующие неоднородность чувствительности многоэлементных фотоприемников и обеспечивающие визуализацию теплового изображения, например как описано в [40, 50].

Кроме того, терморезистивный принцип формирования сигнала, в отличие от пирозлектрического, предполагает необходимость пропускания тока через термосопротивление чувствительного элемента, что приводит к его разогреву и повышению Джонсоновских шумов.

Однако, несмотря на отмеченные недостатки, на данный момент микроболометрические приёмники на основе  $VO_x$  и  $\alpha$ -Si вытесняют другие принципы неохлаждаемых приёмников матриц большого формата.

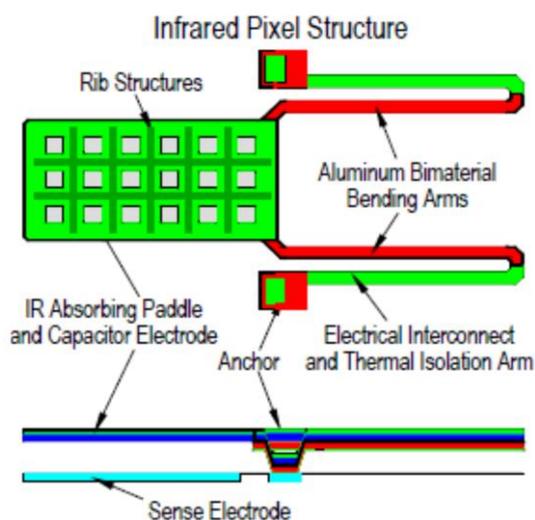
### **1.3.2 Матричные приёмники на основе микрокантилеверов**

Поиск наиболее эффективных принципов формирования теплового изображения не ограничился пирозлектрическими и микроболометрическими неохлаждаемыми матрицами, одной из альтернатив им стали матрицы, основанные на микрокантилеверах, изготовленных с помощью MEMS-технологий. Эти матричные приёмники, называемые также термомеханическими матрицами [51-55], первоначально разрабатывались такими фирмами, как Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Sarnoff Corporation и Multispectral Imaging Inc. (США) с середины 1990-х гг.

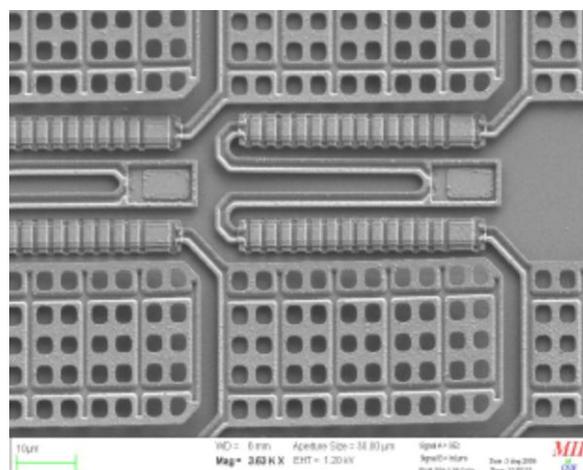
Принцип таких устройств заключался в считывании изменения электрической ёмкости конденсатора при изменении расстояния между его обкладками. Конструкция чувствительных элементов на основе микрокантилеверов показана на рис. 13 [51, 54].

Изменение расстояния между обкладками считывающего конденсатора в данной конструкции обеспечивается изгибом ножек, изготовленных из двух

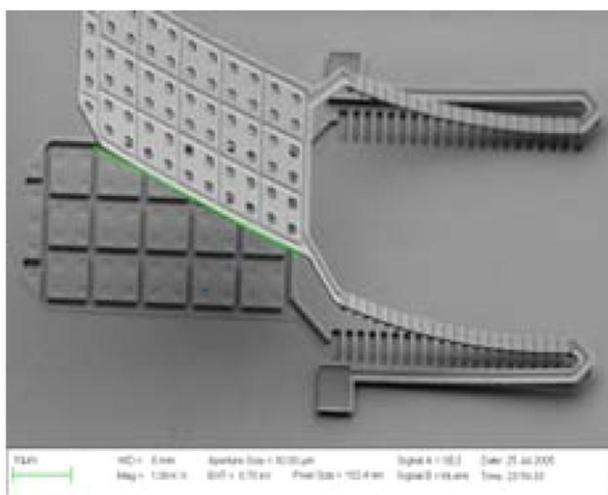
слоёв материалов с максимально различающимися коэффициентами температурного расширения.



(а)



(б)



(в)

Рис. 13 (а) - конструкция чувствительных элементов на основе микрокантилеверов; (б, в) - микрофотографии, полученные с помощью РЭМ.

В таблице 5 приведены свойства основных материалов, используемых для изготовления микрокантилеверов и MEMS-структур [56]. Традиционно для изгибающихся ножек микрокантилеверов использовались пары материалов  $Al/Si_3N_4$  [56, 57] и  $Al/SiO_2$  [53] (красные ножки на рис.13а). В работе [51], были проведены расчёты для наиболее эффективных пар биморфных материалов для изгибающихся ножек микрокантилеверов  $Al/SiN$  и  $Ti/парилен$  (свойства в таблице 5).

Для оптимизации поглощения ИК излучения, также используется четвертьволновый резонатор, т.е. зазор  $\lambda/4$  между поглощающей пластиной и подложкой и согласование поверхностного сопротивления поглощающего слоя с вакуумом – 377 Ом/квadrat.

**Таблица 5** Термомеханические свойства материалов для изготовления микрокантилеверов и MEMS [56]

Материал	Коэффициент температурного линейного расширения, ТКЛР, ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Модуль упругости, E (ГПа)	Теплопроводность, k (Вт/К)	Удельная теплоёмкость, C (Дж/кг·К)	Плотность, d ( $\text{кг/м}^3$ )
Si	2,6	162	149	700	2420
Al	25	69	237	908	2700
Au	14,3	80	318	130	19400
SiN <sub>x</sub>	0,8	180	18,5	691	2400
SiO <sub>2</sub>	0,4	67	1,4	1000	2660
Ti	8,6	116	21,9	532	4506
Парилен	35	3,2	0,082	1000	1289
Поликремний	9,4	160	125	753	2331

Важным условием эффективной работы пикселя является его теплоизоляция от подложки, которая обеспечивается ножками с низкой теплопроводностью (зелёные ножки на рис. 13а), при этом сохраняя электрический контакт со считывающей интегральной схемой.

Согласно [59, 60] при оптимизации конструкции можно использовать следующее выражение для величины зазора  $\Delta Z$  между поглощающей пластиной и подложкой в зависимости от температуры:

$$\Delta Z = (3L_p^2 / 8t_{bi}) (\alpha_{bi} - \alpha_{subs}) (T - T_0) K_0 \quad (5),$$

где  $L_p$  – длина биморфной секции кантилевера,  $t_{bi}$  – толщина биморфного слоя (Al, Ti),  $\alpha_{bi}$  и  $\alpha_{subs}$  – ТКЛР металлического слоя (Al, Ti) и диэлектрической подложки (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) соответственно,  $(T - T_0)$  – разница температур,  $K_0$  – постоянная, учитывающая отношение толщин биморфных пар  $x$  и отношение их модулей упругости (Юнга):

$$K_0 = 8(1+x) / (4 + 6x + 4x^2 + nx^3 + 1/nx) \quad (6),$$

где  $x = t_{\text{subs}}/t_{\text{bi}}$ ,  $n = E_{\text{subs}}/E_{\text{bi}}$

Одним из основных преимуществ данного принципа формирования изображения является высокое значение температурного коэффициента ёмкости ТКЕ (5), аналога температурного коэффициента сопротивления для микроболометров (ТКС) (2):

$$\text{ТКЕ} = \Delta C / C \Delta T \quad (7),$$

где  $C$  – электрическая ёмкость сенсора в нормальных условиях,  $\Delta C / \Delta T$  – её изменение при нагреве на 1 градус.

Если величина ТКР для микроболометров достигала значения 3,9 %/К [43], то величина ТКЕ для микокантилеверов достигала 34 %/К [53] и, как показывают расчеты, может быть увеличена до 100 %/К в зависимости от динамического диапазона [51]. Кроме того, ёмкостные сенсоры имеют по своей природе меньшие шумы по сравнению с терморезистивными, т.к. здесь нет Джонсоновских шумов, а преобладают кТ/С и термомеханические шумы. Благодаря этим отличиям, в экспериментальных образцах с разрешением 160x120 пикселей и шагом 50 мкм удалось получить NETD до 10-15 мК, тепловую постоянную времени 15 мс и продемонстрировать изображение с большим динамическим диапазоном [51]. При этом в качестве недостатков данной технологии можно отметить недостаточный процент выхода, наличие дефектных пикселей, необходимость термостабилизации путём термоэлектрического охлаждения, зависимость от вибраций.

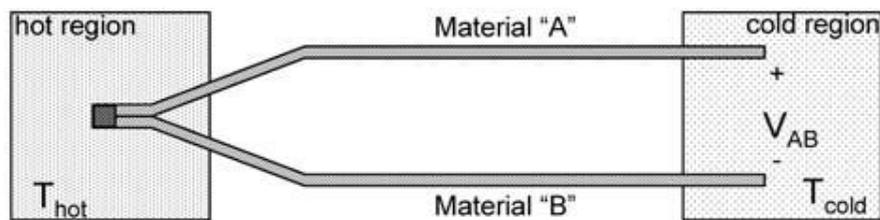
Необходимо отметить, что развитие MEMS-технологий значительно ускорило применение CAD (computer-aided design) и CAE (computer-aided engineering) систем проектирования, инженерных и физических расчётов с учётом конкретных тепловых, механических и геометрических характеристик материалов и конструкций. Расчётная часть программных пакетов чаще всего основана на численных методах решения дифференциальных уравнений, например, методом конечных элементов. Компьютерное моделирование позволяет провести сравнительную оценку компьютерных моделей исследуемых конструкций, при заданном нагреве с учётом развития процессов во времени, помогают выбрать оптимальный вариант, без привлечения больших затрат времени и средств.

### 1.3.3 Термопарные многоэлементные приёмники

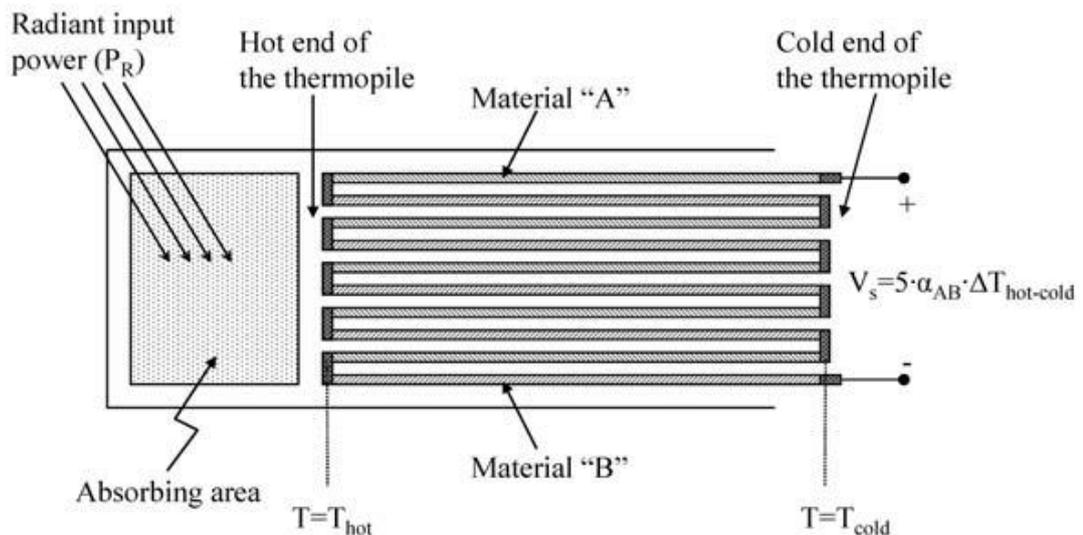
Другое название термопарных приёмников – матричные приёмники на термоэлектрическом эффекте (эффекте Зеебека). Основным элементом данного устройства является контактная пара двух тонкоплёночных материалов А и В (рис. 14а) с различной работой выхода, в результате чего на их границе возникает разность потенциалов. Это напряжение пропорционально разнице температур между холодным и горячим контактами и называется термо-ЭДС, а коэффициент пропорциональности называется коэффициентом термо-ЭДС [60]:

$$V_{AB} = \alpha_{AB} \Delta T_{\text{hot-cold}} = (\alpha_A - \alpha_B) (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}) \quad (8),$$

где  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  коэффициенты термо-ЭДС для каждого из двух материалов термопары, а  $T_{\text{hot}}$  и  $T_{\text{cold}}$  температура горячего и холодного контакта соответственно.



(a)



(б)

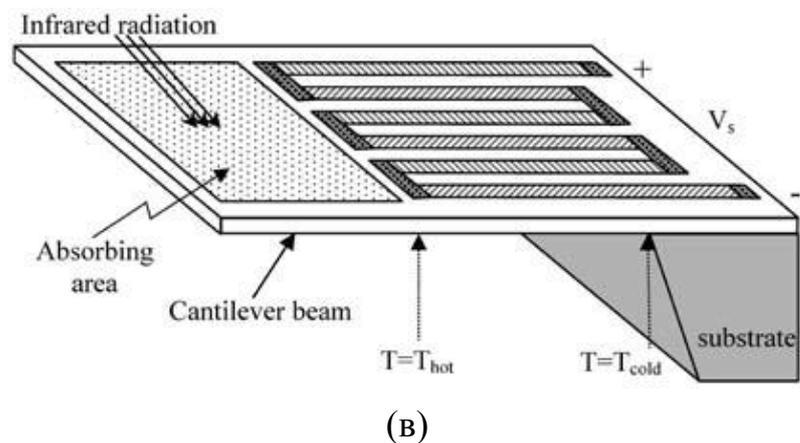


Рис. 14 Принцип работы плёночного термоэлектрического элемента [60].

Для эффективного использования площади ЧЭ используют серию последовательно соединённых идентичных термопар (рис. 14б), сами термопары располагают на тонкой мембране для уменьшения теплопроводности, нагрев горячего контакта, подвешенного на мембране, происходит за счёт поглощения ИК излучения, а холодный контакт расположен над массивной подложкой, которая задаёт его более низкую температуру (рис. 14в). При расчётах учитывают коэффициент качества термопарного материала [60]:

$$Z = \alpha^2 / \rho k \quad (9),$$

где  $\alpha$  – коэффициент термо-ЭДС,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $k$  – коэффициент теплопроводности.

Конструкция теплового приёмника на термоэлектрическом эффекте с использованием пары поликристаллический кремний - алюминий представлена на рис. 15 [61].

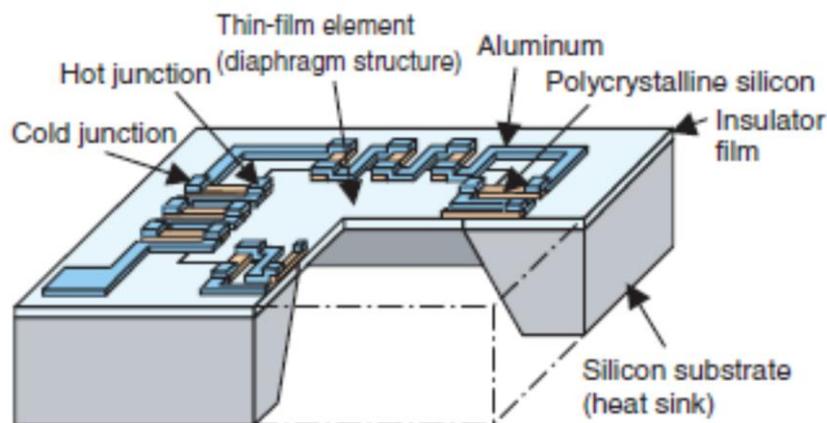


Рис. 15 Конструкция теплового приёмника на термоэлектрическом эффекте с использованием пары поликристаллический кремний - алюминий [61].

**Таблица 6** Коэффициенты термоэдс и теплопроводности тонкоплёночных материалов, используемых в термопарных ИК приёмниках [60, 62].

Материал	Коэффициент термоэдс (при 273К), мкВ/К	Теплопроводность, Вт/Км
Алюминий	-1,7*	237
Хром	18,8	
Золото	1,79	318
Медь	1,70	
Платина	-4,45	
Никель	-18	90
Висмут	-79**	
Сурьма	43**	
Кремний р-типа	от 300 до 1000*	149
Поликремний n-типа	от -200 до -500*	25
Нитрид кремния		1,55

\* - при 300К, \*\* - среднее от 0 до 100<sup>0</sup>С.

При выборе наиболее эффективной конструкции можно использовать данные по коэффициентам термоэдс и теплопроводности различных материалов, приведённые в таблице 6 [60, 62].

В литературе описаны различные варианты конструкции термопарных приёмников, в том числе с термочувствительным р-n-переходом [60-64]. Недостатками данных приборов являются низкая чувствительность ( $NETD > 0,1$  К), большой шаг матрицы (100 ÷ 400 мкм) и малое количество элементов в матрице (до 64x64 для серийных сенсоров). К достоинствам данных приёмников можно отнести технологичность, совместимость с процессами кремниевой микроэлектроники, низкую стоимость, стойкость к жестким условиям эксплуатации, хорошее быстродействие (тепловая постоянная времени до 4 мс). Благодаря отмеченным достоинствам, термопарные приёмники заняли свою нишу на рынке ИК техники, так, например немецкая фирма Heimann Sensor GmbH предлагает не только сами матрицы с использованием р-n-переходов на поликремнии, но и специализированные

калиброванные модули на основе термопарных матриц с разрешением 8x8, 16x4, 16x16, 32x31 и 64x62 и германиевыми линзами (рис. 16).



Рис. 16 Термопарная матрица и специализированный калиброванный модуль фирмы Heimann Sensor GmbH.

#### 1.4 Пироэлектрический эффект и пироэлектрические материалы

Вектор поляризации  $P$  представляет собой средний дипольный момент единицы объёма диэлектрика. Все диэлектрики поляризуются под действием внешнего электрического поля, а возникающая при этом поляризация называется индуцированной  $P_{ind}$ . Некоторые диэлектрики можно поляризовать, прикладывая к ним другие внешние воздействия в отсутствие внешнего электрического поля. Диэлектрики, поляризующиеся под действием механических сил, называются пьезоэлектриками (прямой пьезоэлектрический эффект). Существуют также диэлектрики, называемые пироэлектриками, в которых поляризованное состояние обнаруживается при их нагревании или охлаждении. К пироэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пироэлектрическим эффектом. В различные периоды своей научной деятельности им занимались такие выдающиеся ученые, как В. Рентген, В. Фогт, П. Кюри, А. Эйнштейн, Э. Шрёдингер, М. Борн и др.

Пироэлектрическим эффектом называют изменение спонтанной поляризации  $P_s$  диэлектриков при однородном изменении их температуры. При неизменной температуре спонтанная поляризация пироэлектрика скомпенсирована свободными зарядами противоположного знака за счет процессов электропроводности и адсорбции заряженных частиц из окружающей атмосферы. При изменении температуры спонтанная поляризация изменяется, что приводит к освобождению некоторого заряда на поверхности

пироэлектрика, благодаря чему в замкнутой цепи возникает электрический ток. Однако наблюдения пироэффекта возможно только при достаточно быстром изменении температуры кристалла (быстрее времени электрической релаксации свободных зарядов). В частности, для регистрации изменения плотности связанных зарядов поток излучения, падающий на пироприёмник, должен быть модулирован во времени.

Наличие спонтанной поляризации означает, что в кристалле все элементарные диполи направлены одинаково. Однако такая ситуация возможна лишь при нулевой температуре, так как при отличных от нуля температурах диполи за счет теплового движения разупорядочиваются. Эти процессы приводят к уменьшению поляризации с ростом температуры или же к ее полному исчезновению. Описанный выше процесс носит название первичного (или истинного) пироэффекта. Наблюдается также и вторичный пироэффект, связанный с тепловым расширением диэлектрика. С увеличением температуры изменяются линейные размеры кристалла, и это ведет к изменению спонтанной поляризации.

Наличие спонтанной поляризации является следствием сил различной природы. Во-первых, это силы ближнего действия – обменные силы; во-вторых, это силы дальнего действия – силы диполь-дипольного взаимодействия, причина также лежит в ангармонизме колебаний ионов атомной решетки, особенностей кристаллической структуры веществ.

Пироэлектрический коэффициент  $p$ , определяемый как

$$p = \partial P_s / \partial T \quad (10),$$

характеризует изменение спонтанной поляризации  $P_s$  при отсутствии электрического поля в зависимости от температуры  $T$ . При изменении температуры пироэлектрик генерирует поверхностный заряд пропорциональный пирокоэффициенту  $p$  в соответствии с (1).

Все пироэлектрики делятся на два класса. Первый - это линейные пироэлектрики, у которых поляризация линейно зависит от поля, а ее направление не может быть изменено внешним электрическим полем. К ним относятся кристаллы турмалина, сахарозы, сульфата лития моногидрата, канкринита, резорцина и др. Второй класс - это сегнетоэлектрики (или

ферроэлектрики), материалы, у которых поляризация нелинейно зависит от поля (зависимость в форме петли гистерезиса) и ее направление может быть изменено внешним электрическим полем (рис. 17). Типичными представителями этого класса являются монокристаллы титаната бария, ниобата лития, триглицинсульфата, сегнетовой соли, дигидрофосфата калия [65].

Для сегнетоэлектриков характерно существование фазового перехода, обусловленного смещением определенных типов атомов в кристаллической решетке. Этот переход из неполярной структуры (параэлектрическая фаза) в полярную (сегнетоэлектрическая фаза) происходит при понижении температуры кристалла до некоторого значения, характерного для каждого материала (температура Кюри, или  $T_c$ ).

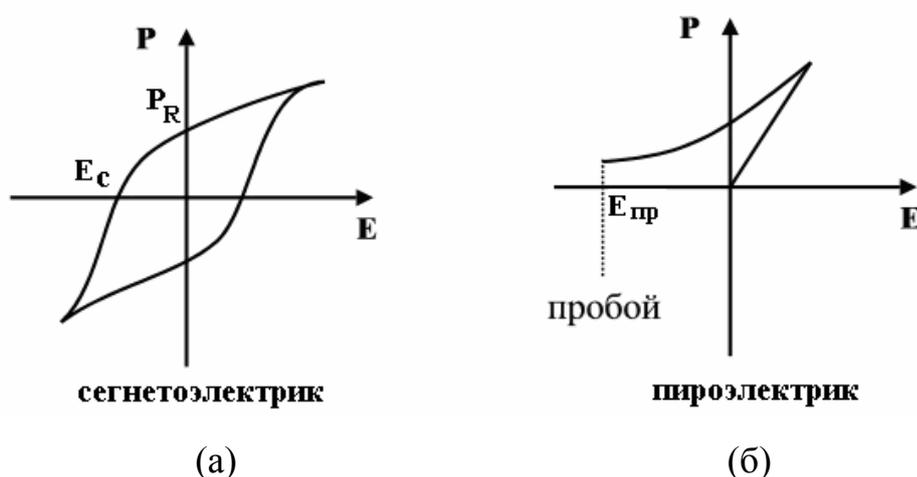


Рис. 17 Графики зависимости поляризации  $P$  от напряженности электрического поля  $E$  для сегнетоэлектрика (а) – петля гистерезиса; (б) - для линейного пироэлектрика.

Термин «ферроэлектрики» введён из-за сходства между явлениями ферроэлектричества и ферромагнетизма [66]. Для использования пироэлектрических свойств сегнетоэлектриков они должны быть монокристаллизированы. В свою очередь монокристаллизация может быть достигнута в процессе выращивания сегнетоэлектриков или другими способами, включая температурную поляризацию. К важнейшим пироэлектрикам этого класса материалов относится триглицинсульфат (ТГС) и изоморфные ему соединения со специальными добавками для

монодоменизации, ниобат и танталат лития, тонкие пленки нитрата калия в сегнетофазе, керамические титанат свинца и цирконат–титанат свинца (PZT) с различными добавками, титанат бария-стронция (BST). Все эти материалы являются нелинейными диэлектриками, в которых пирокоэффициент, обусловленный первичным пироэффектом, достигает максимума вблизи точки Кюри.

На рис. 18 показаны температурные изменения спонтанной поляризации  $P_s$  и диэлектрической проницаемости для типичных сегнетоэлектриков (ферроэлектриков) [34]. Все сегнетоэлектрические (ферроэлектрические) материалы являются пироэлектриками, но не все пироэлектрики – сегнетоэлектрики, т.к. есть ещё линейные пироэлектрики.

Из термодинамической теории сегнетоэлектричества вытекает следующая зависимость спонтанной поляризации от температуры [67]:

$$P_s = A (T_c - T)^{1/2} \quad (11),$$

где  $A$  – некоторая константа для данного материала. Из определения (16) следует, что пирокоэффициент в этом случае:

$$p = A / 2 (T_c - T)^{1/2} \quad (12)$$

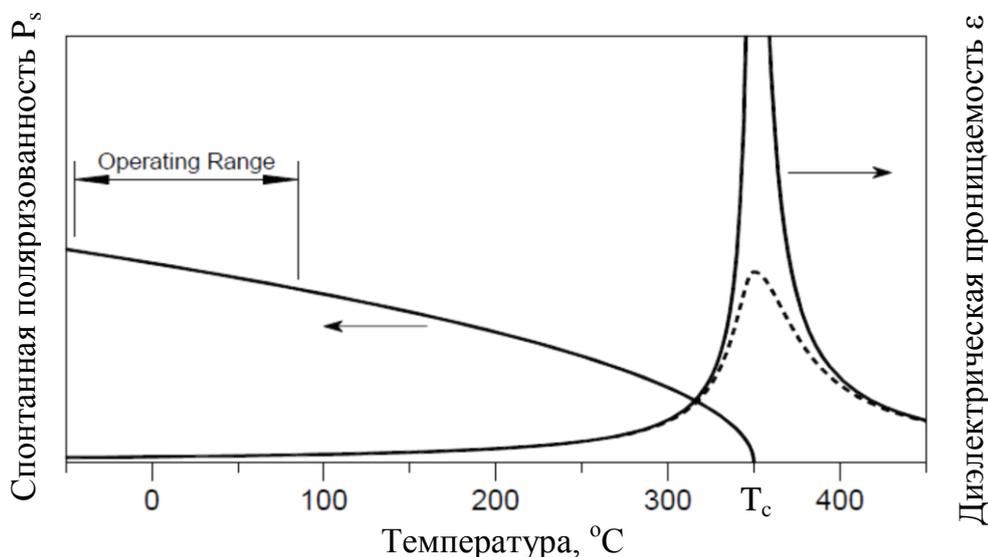


Рис. 18 Температурное изменение свойств типичных сегнетоэлектриков (ферроэлектриков) [34].

Это означает принципиальную возможность получения материала со сколь угодно большим значением пироэлектрического коэффициента. Следует,

однако, иметь в виду еще одно важное обстоятельство, отличающее сегнетоэлектрические кристаллы от линейных пьезоэлектриков. Оно состоит в том, что ниже температуры фазового перехода сегнетоэлектрики разбиваются на области однородной электрической поляризации - домены, которые упакованы в объеме таким образом, что кристалл теряет макроскопическую поляризацию и, следовательно, пьезоэлектрический эффект. Таким образом, несмотря на огромные значения пьезоэлектрического коэффициента в каждом домене, происходит практически полная компенсация поляризационных зарядов на поверхности кристалла. Доменная структура различных сегнетоэлектриков определяет в конечном счете все физические свойства макроскопических образцов. Для того чтобы сегнетоэлектрический кристалл приобрел пьезоэлектрические свойства, необходимо сделать его поляризацию однородной, а сам кристалл - монодоменным. Это оказывается возможным благодаря тому, что замечательным свойством сегнетоэлектриков является возможность переключения направления спонтанной поляризации внешним электрическим полем. Проблема, таким образом, состоит в том, чтобы создать и поддерживать монодоменное состояние, обеспечивающее максимальную величину пьезоэлектрического коэффициента. Некоторые возможности создания устойчивого монодоменного состояния может обеспечить введение в сегнетоэлектрическую матрицу полярных дефектов, создающих внутреннее смещающее поле, постоянно подполяризующее кристалл. Такими примесями для кристаллов триглицинсульфата, например, являются полярные молекулы L-аланина [68]. В сегнетоэлектриках с достаточно высокой температурой Кюри ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $T_C=1000^\circ\text{C}$ ;  $\text{LiTaO}_3$ ,  $T_C=665^\circ\text{C}$ ;  $\text{PbTiO}_3$ ,  $T_C=490^\circ\text{C}$ ; PLZT,  $T_C=350^\circ\text{C}$  и др.) монодоменное состояние может быть получено при охлаждении кристалла в электрическом поле через точку Кюри до комнатной температуры. В таком случае монодоменное состояние может сохраняться сколь угодно долгое время. Кроме того, современная технология выращивания сегнетоэлектрических кристаллов располагает методиками, позволяющими фиксировать монодоменное состояние уже в процессе получения кристалла [69].

В отдельную группу можно выделить пленочные полярные полимеры типа ПВДФ (поливинилиденфторид или PVDF (Poly VinylideneFluoride)), которые весьма перспективны благодаря возможности получения из них тонких, эластичных, прочных пленок. ПВДФ - сегнетоэлектрический полимер, молекулы которого составлены из повторяющихся мономерных единиц –  $\text{CF}_2 - \text{CH}_2$ . Кристаллизация возможна в виде двух фаз, одна из которых ( $\beta$ -фаза) образуется при охлаждении в электрическом поле и принадлежит к пространственной группе  $\text{mm}2$ . Одна мономерная единица в этой фазе обладает дипольным моментом, т.е. является пироэлектриком, и общая поляризация вещества связана с поворотом  $\text{CH}$  и  $\text{CF}$  вокруг оси полимерной цепочки. Для этих материалов и материалов на их основе - сополимеров с добавками тетрафторэтилена ( $-\text{CHF}-\text{CF}_2$ , TriFluoroEthylene, ТФЭ, TFE) характерны небольшие значения пироэлектрических коэффициентов, однако, они обладают также малыми значениями диэлектрической проницаемости, что делает коэффициенты качества сравнимыми с остальными пироэлектриками [70].

В рамках работы по созданию пироЭОПа наибольший интерес представляли пленки линейных пироэлектриков на основе органических соединений, которые получают методом вакуумного напыления с последующей кристаллизацией в атмосфере растворителя при определенных температурных режимах. Плешков Г.М., Чаянов Б.А. [71] еще в 1977 г. успешно применили эту технологию для изготовления единичного пироприемника на основе дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА). Этот материал привлекателен прежде всего тем, что обладает высокой технологичностью, позволяющей получать пленки толщиной порядка 1 мкм с большой площадью. Молекулярная структура ДФТА и природа его пироэлектрических свойств рассмотрены в главе 2.

Некоторые сравнительные характеристики ряда важнейших пироэлектриков, применяемых в преобразователях ИК-излучения, приведены в таблице 3.

### **1.5 Выводы**

Одной из самых быстроразвивающихся областей тепловидения за последние 20 лет является неохлаждаемая тепловизионная техника на основе тепловых приёмников ИК излучения. Это связано, прежде всего, с такими

факторами, как технологичность изготовления благодаря применению MEMS – технологий, отсутствие охлаждения и соответствующее снижение цены и габаритов, благодаря чему стало возможно коммерческое использование тепловизоров.

Из приведённого обзора следует, что в мире непрерывно продолжается поиск принципиально новых решений для создания многоэлементных ИК приёмников, так как пути только технологического улучшения и уменьшения размера ЧЭ упираются в принципиальные ограничения, одним из которых является дифракционный предел. Кроме того, снижение фоточувствительной площади ЧЭ ведёт к уменьшению поглощённой им энергии излучения, что требует улучшения тепловой развязки и снижения шумов всего тракта преобразования теплового излучения в электрический сигнал.

Необходимо отметить, что каждое из рассмотренных в обзоре направлений исследований и разработок тепловых многоэлементных приёмников, таких как пироэлектрические матрицы, болометрические матрицы, матричные приёмники на основе микрокантилеверов, термopарные многоэлементные приёмники имеют свои достоинства и недостатки. Для выявления лучшей технологии для конкретного применения недостаточно расчётов, несмотря на прорыв в компьютерном моделировании с помощью систем CAD и CAE. Только реальные научно-исследовательские, опытно-конструкторские, технологические и производственные работы и изготовленные опытные образцы могут позволить определить целесообразность развития конкретной разработки и нишу её использования.

## **ГЛАВА 2. Квантово-химическое моделирование структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина по методу HF/MP2 и обоснование механизма возникновения его пироэлектрических свойств**

### **2.1 Результаты квантово-химического моделирования структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе cc-pVDZ**

#### **2.1.1 Описание метода квантово-химического моделирования структуры молекулы HF/MP2 в двойном дзета-базисе cc-pVDZ при помощи программного пакета GAUSSIAN**

Для оптимизации пироэлектрических свойств тонких плёнок ДФТА желательно иметь информацию о свойствах молекулы этого вещества. Подобную информацию могут предоставить методы квантово-химического моделирования, которые нашли широкое применение в исследовании новых и малоизученных материалов [72, 73].

Квантово-химическое моделирование структуры молекулы ДФТА проведено при помощи программного пакета GAUSSIAN. Квантово-химический программный пакет GAUSSIAN разработан Дж. Поплом и его исследовательской группой и предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем, как в газофазном, так и конденсированном состоянии. За разработку вычислительных методов квантовой химии Дж. Попл был награжден Нобелевской премией в 1998.

Выбор метода HF/MP2 (Метод Хартри-Фока с учётом теории Меллера-Плессе 2-го порядка) в двойном дзета-базисе cc-pVDZ (correlation consistent polarized valence double zeta - корреляционно-согласованный поляризационный валентно-расщепленный набор двойной-зета качества) обусловлен тем, что строгий учет корреляции электронов хотя бы в рамках теории возмущения 2-го порядка необходим для получения значимых результатов по энергиям поворотных изомеров молекул [2, 74].

Идея метода самосогласованного поля, предложенная Хартри (1927), заключается в том, что взаимодействие каждого электрона со всеми остальными электронами заменяется его взаимодействием с усредненным

полем, создаваемым ядром и  $(n - 1)$  электроном. Хартри предложил искать полную волновую функцию в виде произведения волновых функций отдельных электронов [75]:

$$\Psi = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \quad (13)$$

Здесь подстрочные числа соответствуют номеру электронного состояния, а числа в скобках – формальному номеру электрона.

**Полной (электрон-ядерной) энергией молекулы** называется величина, которая включает только энергию кулоновского взаимодействия ядер и электронов, а также кинетическую энергию движения электронов относительно ядер. Никакие другие физические вклады (силы взаимодействия нейтронов и протонов в ядрах, кварков в нуклонах, слабые взаимодействия между электронами и нуклонами, силы взаимного гравитационного притяжения и т.д.) в нее не включены.

Оптимизация молекулярной геометрии позволяет изучить структуру молекулы и ее энергию в свободном состоянии (в вакууме). На сегодняшний день оптимизация молекулярной геометрии является основным типом компьютерного эксперимента. Он состоит в повторном (многократном) вычислении волновой функции и энергии молекулы и вариации структурных параметров так, чтобы достичь структуры, соответствующей минимуму полной энергии молекулы.

Электроны с однонаправленными спинами не могут находиться в одной точке пространства и стараются избегать друг друга. Такое движение электронов называется коррелированным. Энергия корреляции может достигать 5% от полной электронной энергии молекулы. Погрешность расчета полной энергии, обусловленная неучетом коррелированного движения электронов, получила название *корреляционной энергии*, а сам эффект – *электронной корреляции*.

Энергия нулевого порядка равна сумме энергий одноэлектронных молекулярных орбиталей:

$$E^{(0)} = \sum_i^{\text{зан}} \varepsilon_i \quad (14)$$

Первый порядок теории возмущений представляет собой энергию взаимодействия электронов, а сумма  $E^{(0)} + E^{(1)}$  – полную энергию хартри-фоковского решения (MP1):

$$E_{ХФ} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (15)$$

Вклад второго порядка в энергию Меллера-Плессе равен [76]:

$$E^{(2)} = - \sum_s^D (E_0 - E_s)^{-1} |V_{s0}|^2 \quad (16)$$

D – означает суммирование только по двойным замещениям (возбуждениям)  $ij \rightarrow ab$ ,

$$V_{s0} = (ij || ab) = \iint \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] dq_1 dq_2 \quad (17)$$

Часто ряд разложения полной энергии по энергиям различных порядков возмущения обрывают на этом члене. В этом случае говорят о теории Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2). Очевидно, что

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{ХФ} + E^{(2)} = E_{ХФ} + E_{корр} \quad (18)$$

Метод MP2 в типичных случаях обеспечивает ~ 80–90% учет корреляционной энергии, в наименее благоприятных случаях ~ 60%.

При выборе базисных функций руководствуются следующими двумя правилами [77]:

1) функции должны соответствовать физической модели так, чтобы при увеличении базисного набора итерационную процедуру самосогласования можно было производить относительно быстро, т.е. функции должны стремиться к нулю при увеличении расстояния между ядрами и электронами до бесконечности;

2) выбранные функции должны позволять легко вычислять все необходимые интегралы. Первый критерий предполагает предпочтительное использование экспоненциальных функций, локализованных на ядрах, например, 26 функций водородоподобного атома или функций Слэйтера. Значения корреляционных поправок зависят от качества базисного набора.

Выбор базиса представляет собой компромисс между вычислительными возможностями и желаемой точностью. Существует два типа базисных функций (атомных орбиталей) – орбитали слэйтеровского типа (**STO** – *Slater Type Orbitals*) и гауссовского типа (**GTO** – *Gaussian Type Orbitals*):

$$\text{STO: } X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N, Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (19)$$

$$\text{GTO: } X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-1)} e^{-\zeta r^2} \quad (20)$$

где  $n, l, m$  – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа,  $N$  – константа нормировки,  $\zeta$  – слэтеровская экспонента,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  – сферическая гармоника.

Одним из важнейших факторов является количество используемых функций. Наименьшее число функций образует **минимальный базисный набор**. Этот набор соответствует числу функций, достаточных для размещения электронов в нейтральном атоме. Для водорода и гелия – одна  $s$ -функция. Для атомов 2-го периода –  $1s, 2s$  и три  $2p$  функции. Следующим улучшением базисного набора является удваивание числа функций. Такой базис называется "дабл-зета" (*Double Zeta*) – DZ. Термин "zeta" происходит от греческой буквы  $\zeta$ , которая обозначает орбитальную экспоненту. Этот базис содержит две  $s$ -функции для атомов водорода и гелия, четыре  $s$ -функций и шесть  $p$ -функций для атомов 2-го периода. Поэтому этот базис называется также **двухэкспоненциальным**.

Химическая связь образуется валентными электронами. Удваивание числа функций позволяет также лучше описывать и остовные  $1s$ -электроны. Но эти орбитали практически не вносят вклад в образование связей. Поэтому почти всегда удваивают количество только валентных орбиталей. Такой базис называется **валентно расщеплённым** (*split valence basis*). Обычно термин DZ соответствует валентно расщеплённому базису, который также обозначается как **VDZ** (*valence double zeta*).

Полная оптимизация геометрии молекулы представляет собой поиск минимума полной энергии по всем геометрическим параметрам. В молекуле состоящей из  $N$  атомов и не имеющей симметрии, число параметров равно  $3N-6$  ( $3N$  степеней свободы минус трансляции и вращения молекулы, как целого,

вокруг трех осей). В двухатомной и линейной молекулах число параметров равно  $3N-5$ , так как вращение молекулы производится по двум осям. В симметричных молекулах число независимых параметров может быть существенно меньше, но не превышает  $3N-6$ . Это число независимых параметров определяет размерность пространства, в котором строится поверхность потенциальной энергии. Для изучения структуры и реакционной способности большое значение имеют стационарные точки потенциальной поверхности, в которых первые производные по энергиям обращаются в ноль.

В процессе оптимизации геометрии программа производит аналитическое вычисление сил на атомах (первые производные энергии по координатам или градиент). Величина градиента определяет шаг изменения соответствующей координаты, а знак — направление. Совокупность градиентов характеризует направление (вектор) спуска, в соответствии с которым программа определяет новую геометрию молекулы, соответствующую более низкому значению полной энергии. Затем весь цикл вычислений повторяется для каждой новой геометрии до тех пор, пока силы на атомах и изменения геометрических параметров и полной энергии не станут близки к нулю.

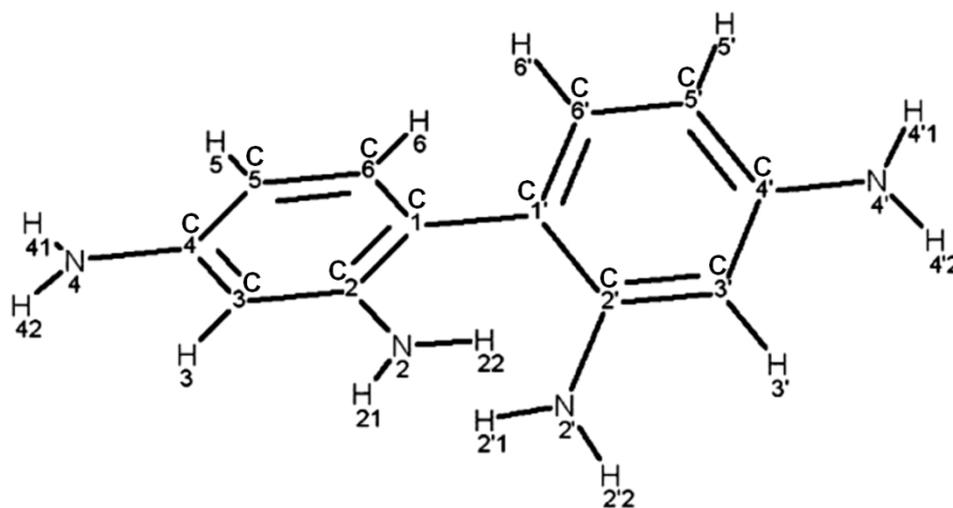
### **2.1.2 Квантово-химическое моделирование структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина и обоснование механизма возникновения его пирозлектрических свойств**

В рамках работы при помощи программного пакета GAUSSIAN проведено квантово-химическое моделирование структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе *cc-pVDZ*. Полученные результаты позволили обосновать механизм возникновения пирозлектрических свойств плёнок ДФТА.

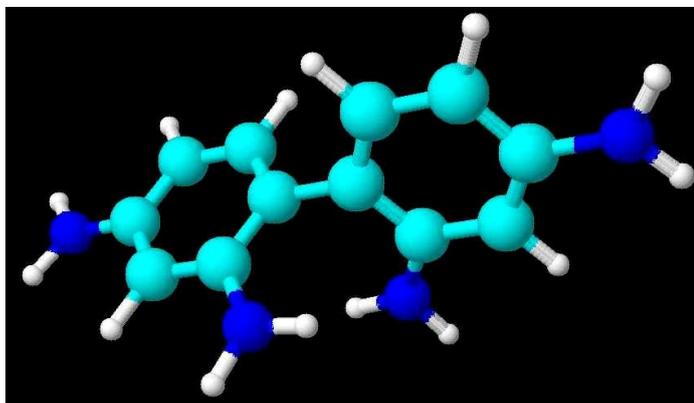
Химическая формула ДФТА –  $C_{12}H_{14}N_4$ , структура молекулы ДФТА представлена на рис. 19.

Расчеты (оптимизация геометрических параметров молекулы, исследование конформационной подвижности и частотный анализ) проводились по методу HF/MP2 (Метод Хартри-Фока с учётом теории Меллера-Плессе 2-го порядка) в двойном дзета-базисе *cc-pVDZ* (корреляционно-согласованный поляризационный валентно-расщепленный

набор двойной-зета качества). Выбор метода обусловлен тем, что строгий учет корреляции электронов в рамках теории возмущения 2-го порядка необходим для получения значимых результатов по энергиям поворотных изомеров молекул. Плоскости фенильных колец в молекуле ДФТА образуют двугранный угол  $\theta$ . Для геометрии, отвечающей минимуму потенциальной энергии молекулы ДФТА, в результате проведённых расчётов была найдена величина  $\theta = 62,1^\circ$ .



(а)



(б)

Рис. 19 (а) - химическая структура молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетрамина (ДФТА); (б) - 3D вид молекулы ДФТА.

Фундаментальные исследования ДФТА с использованием методов рентгеноструктурного анализа (РСА) описаны в [78]. Исследования образца ДФТА при  $T = -120^\circ\text{C}$  методом РСА и расшифровка полученных данных в этой работе показали, что плоскости фенильных колец в молекуле ДФТА образуют двугранный угол  $\theta = 72^\circ$ .

Эти данные подтверждаются результатами наших квантово-химических расчетов - для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы ДФТА была найдена близкая величина угла  $\theta = 62.1^\circ$

Как известно, пирозлектрический эффект в кристаллах обусловлен ангармонизмом тепловых колебаний ионов атомной решетки кристалла [79]. Для исследования эффектов ангармонизма в рамках нашей работы было проведено исследование конформационной подвижности молекулы ДФТА, обусловленной внутренним вращением в молекуле относительно связи, соединяющей два фенильных кольца (торсионная степень свободы).

Для оценки такой конформационной подвижности вначале выполнялся поиск геометрии ДФТА, отвечающей минимальной полной энергии. Затем производилось сканирование энергии молекулы при изменении значения двугранного угла между фенильными кольцами ДФТА. При этом для каждого фиксированного значения двугранного угла проводилась процедура оптимизации геометрии молекулы с наложенным ограничением на значение рассматриваемого двугранного угла. Используемые в этих расчетах значения двугранного угла отсчитывались от оптимального значения  $62.11^\circ$  (отвечающего глобальному минимуму энергии молекулы) в большую или меньшую сторону с шагом 10 градусов.

В геометрии, отвечающей минимуму энергии ДФТА между аминогруппами разных фенильных колец возникает водородная связь между водородом одной аминогруппы и азотом другой. Длина этой связи ( $2,1305 \text{ \AA}$ ) является типичной величиной для водородной связи. Для дипольного момента молекулы ДФТА в оптимальной геометрии была найдена величина 2,015 Д. Рассчитанные параметры молекулы ДФТА в геометрии, отвечающей минимуму потенциальной энергии приведены в таблице 7.

Характер зависимости энергии молекулы ДФТА от значений двугранного угла  $\theta$  показан на рис. 20.

Частоты нормальных колебаний в геометрии минимума, вычисленные с использованием стандартных процедур пакета Gaussian, приведены в таблице 8 (представлена часть рассчитанных колебаний в низкочастотной области спектра).

**Таблица 7** Геометрические параметры для структуры ДФТА, отвечающей минимуму энергии (оптимизация по методу HF-MP2, базис cc-pVDZ, нумерация атомов согласно рис. 19).

Длины валентных связей			
Связь между атомами	Длина связи (ангстрем)	Связь между атомами	Длина связи (ангстрем)
C1-C2	1,418	C1'-C2'	1,424
C2-C3	1,406	C2'-C3'	1,410
C3-C4	1,407	C3'-C4'	1,406
C4-C5	1,410	C4'-C5'	1,410
C5-C6	1,400	C5'-C6'	1,400
C6-C1	1,411	C6'-C1'	1,412
C2-N2	1,419	C2'-N2'	1,407
C4-N4	1,412	C4'-N4'	1,413
C3-H3	1,098	C3'-H3'	1,098
C5-H5	1,096	C5'-H5'	1,096
C6-H6	1,096	C6'-H6'	1,096
C1-C1'	1,487		
Величины валентных углов			
Валентный угол между атомами	Величина угла (градусы)	Валентный угол между атомами	Величина угла (градусы)
C2-N2-H21	110,369	C2'-N2'-H21'	111,153
C2-N2-H22	111,524	C2'-N2'-H22'	110,915
H22-N2-H21	108,539	H22'-N2'-H21'	108,340
C4-N4-H41	111,821	C4'-N4'-H41'	111,582
C4-N4-H42	111,528	C4'-N4'-H42'	111,378
H41-N4-H42	108,254	H41'-N4'-H42'	108,108

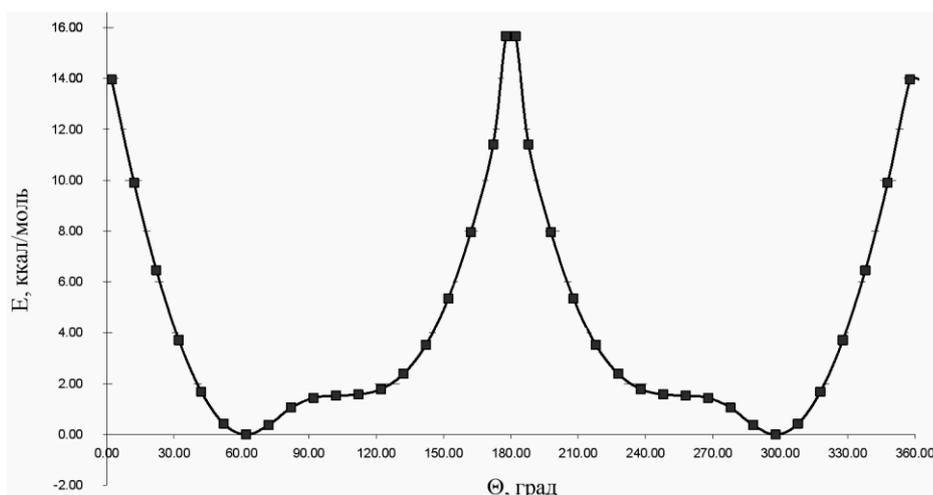


Рис. 20 Зависимость энергии молекулы ДФТА ( $E$ ) от величины двугранного угла между плоскостями фенильных колец ( $\theta$ ), полученная по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе cc-pVDZ. Значение угла  $\theta$ , отвечающего минимуму энергии ДФТА составляет  $62,1^\circ$ .

Связанные с изменением относительного положения фенильных колец частоты располагаются в низкочастотной области спектра, причем с рассматриваемой торсионной степенью свободы связаны волновые числа  $\nu=60,07$  и  $\nu=90,12$  ( $\text{см}^{-1}$ ).

**Таблица 8** Частоты колебаний для молекулы ДФТА (HF-MP2, cc-pVDZ)

Номер	Волновое число ( $\text{см}^{-1}$ )	Интенсивность в ИК спектре поглощения (отн. единиц)
1	53,22	2,4446
2	60,07	0,4484
3	90,12	2,4632
4	178,53	0,6472
5	187,53	2,5393
6	218,95	10,6783
7	226,66	1,6962
8	239,22	21,3436
9	242,59	4,9824
10	244,03	23,5918
11	297,42	2,3596
12	314,80	3,3092
13	337,19	1,2074
14	346,36	3,8666
15	364,07	46,0345
16	399,75	22,6645
17	448,14	11,6566
18	456,72	3,7482
19	486,62	2,7811
20	493,44	3,4455
21	533,86	22,8481
22	558,73	9,3387
23	570,64	11,5162
24	590,14	60,4119
25	591,18	13,6590
26	650,80	19,0655
27	663,42	2,8499
28	673,25	5,7155
29	726,87	245,4379
30	738,21	12,9013

Причиной того, что в геометрии, отвечающей минимуму энергии молекулы ДФТА, ее фенильные кольца повернуты на значительный угол является наличие групп  $NH_2$  в орто-положениях колец. Стерическое отталкивание между этими группами приводит также к существенно асимметричной зависимости энергии от угла поворота (рис. 20), что может вносить значительный ангармонизм в нормальные моды, связанные с этим поворотом.

Ввиду асимметричной зависимости энергии молекулы от угла  $\theta$ , при изменении температуры происходит существенное изменение средней величины этого угла, в то время как остальные параметры молекулы изменяются незначительно, что приводит к изменению дипольного момента молекулы и, следовательно, поверхностного заряда упорядоченного поликристаллического пироэлектрического слоя. Результаты для диапазона 180-360 градусов могут быть получены с учетом симметрии молекулы относительно поворота на 180 градусов вокруг связи, соединяющей фенильные кольца.

Таким образом, квантово-химическое моделирование (HF/MP2, базис cc-pVDZ) свойств единичной молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) позволяет сделать выводы о природе пироэлектрических свойств поликристаллов этого материала, т.к. водородные связи между молекулами в поликристалле слабее внутримолекулярных связей.

Ангармонизм тепловых вращательных колебаний фенильных колец, связанный с взаимным расположением  $NH_2$  групп, приводит к изменению дипольного момента молекулы ДФТА и, следовательно, поверхностного заряда пироэлектрического слоя, если средний дипольный момент единицы объёма слоя ориентирован преимущественно вдоль нормали к поверхности.

Наиболее выгодным с точки зрения пироэлектрических свойств фоточувствительной структуры ИК приёмника является не только наличие максимального дипольного момента единицы объёма пироэлектрического слоя, но и его преимущественная ориентация перпендикулярно поверхности тонкоплёночной структуры. Анализ микроструктуры фоточувствительных пироэлектрических слоёв ДФТА с помощью РЭМ позволяет предположить, что

дипольный момент игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки, ориентирован перпендикулярно её поверхности.

### **ГЛАВА 3. Разработка основ технологии получения пироэлектрических пленок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина в составе мишени пироЭОПа и исследование их свойств**

#### **3.1 Способ получения пироэлектрических плёнок ДФТА и особенности их кристаллизации**

В конструкции мишени пироЭОПа рассматривались различные варианты пироэлектрического слоя, но на практике было применено органическое соединение – дифенил-2,2',4,4'-тетраамин (ДФТА). Пленки линейных пироэлектриков на основе ДФТА получают методом вакуумного напыления с последующей кристаллизацией в атмосфере растворителя при определенных температурных режимах. Плешков Г. М., Чайнов Б. А. в 1977 г. успешно применили эту технологию для изготовления единичного пироприемника на основе ДФТА [71].

Кристаллы ДФТА синтезируются в виде мелкокристаллического порошка от белого до сероватого цвета. Химическая формула -  $C_{12}H_{14}N_4$ , молекулярный вес – 214,3, температура плавления – 167-170°C, химическая структура молекулы ДФТА представлена на рис. 19.

Исследования монокристаллов этого материала с использованием методов рентгеноструктурного анализа (РСА) описаны в [78]. Результаты измерений методом РСА и расшифровка полученных данных в этой работе показали, что фенильные (*Ph*) – кольца развёрнуты на угол около  $\theta = 72^\circ$  относительно оси, соединяющей их (рис. 19). Эти данные были подтверждены результатами квантово-химического моделирования структуры молекулы ДФТА методом HF/MP2 в двойном дзета-базисе cc-pVDZ при помощи программного пакета GAUSSIAN.

В основе технологии получения пироэлектрических пленок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) ( $d=0,5\div 2,0$  мкм) на ПИ подложке (лак АД-9103 ИС,  $d=0,5\div 1$  мкм,  $\varnothing 18$  мм) с системой отверстий минимальным размером до 1,8 мкм и перемычками между ЧЭ минимальной шириной до 1 мкм лежит вакуумное

термическое напыления плёнок ДФТА с последующей их кристаллизацией в парах органических растворителей (этиловый спирт, изопропиловый спирт, толуол).

С помощью исследования структурных свойств плёнок ДФТА (оптическая микроскопия) установлено, что пленки ДФТА, обладающие пироэлектрическими свойствами (пирокоэффициент  $p=(0,2\div 0,5)\cdot 10^4$  Кл/(м<sup>2</sup>·К)), имеют сферолитные поликристаллические структуры (рис. 21).

Напыление производилось термическим испарением навески порошка ДФТА на установке УРМЗ.279.017 (или УВН-71П-3) из танталовой лодочки размером 20 x 40 мм, по поверхности которой равномерно распределялся порошок, на неподвижную подложку, находящуюся на расстоянии 250 мм от испарителя, при давлении около  $10^{-5}$  мм рт.ст.

Изучение динамики роста кристаллитов показало, что сначала образуются зародыши на различных участках площади пленки в виде пучкообразных агрегатов кристаллов, затем происходит встречное движение растущих сферолитов и заполнение поверхности кристаллизованной фазой (рис. 21).

Образование и рост сферолитов происходит до встречи соседних между собой и образования общей границы. Эти наблюдения объясняются в рамках известной модели общего механизма образования кристаллов из расплавов с относительно высокой вязкостью при условиях, когда отношение постоянной диффузии к скорости роста достаточно мало [80].

Представленная на рис. 21 микрофотография пленки ДФТА получена с помощью оптического микроскопа в плоскополяризованном свете (в скрещенных поляризаторах). Как видно, картины погасания света имеют в данном случае вид мальтийских крестов, что соответствует классическому случаю эффекта нулевой амплитуды, который имеет место, как только одна из осей оптической индикатрисы оказывается параллельна радиусу сферолита. В результате исследований различных режимов кристаллизации было показано, что именно такая морфология соответствует преимущественной ориентации кристаллов, в которых вектор поляризации ориентирован нормально к поверхности, что приводит к возникновению пироэлектрических свойств.

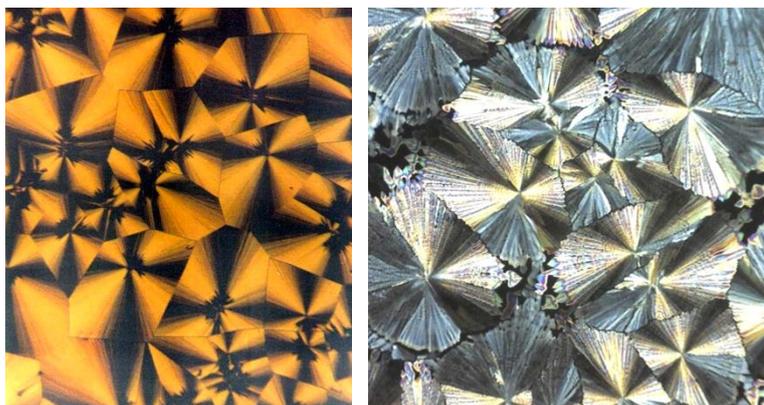


Рис. 21 Сферолитные структуры, полученные в результате кристаллизации тонких плёнок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина; микроскоп типа ММУ-3 в поляризованном свете (скрещенных поляризаторах).

В рамках настоящей работы слои ДФТА с максимальным пирозлектрическим коэффициентом на подложках в виде свободных полиимидных плёнок на кольце были получены при кристаллизации в парах толуола. Однако этот процесс зависел от состава паров, температуры, влажности, типа и свойств подложки, т.е. был весьма чувствителен к условиям его проведения.

При кристаллизации мишень помещалась на подставку в закрытом сосуде, на дно которого было налито около 10 мл растворителя, а затем в термостат с температурой, поддерживаемой в пределах  $17^{\circ}$  -  $19^{\circ}\text{C}$ .

Полученные плёнки ДФТА имели хорошие пирозлектрические свойства, такие как пироккоэффициент и коэффициент качества по напряжению, превосходящие наиболее часто применяемые в пироприёмниках (таблица 3) [38, 79, 81].

Рентгеновские дифрактограммы плёночных образцов ДФТА до и после кристаллизации на различных подложках получены с помощью дифрактометра D8 DISCOVER Bruker (монохроматизированное  $\text{Cu K}\alpha$  – излучение  $\lambda=0,154184$  нм).

Наличие поликристаллической сферолитной структуры пленок контролировалось под микроскопом типа ММУ-3 в поляризованном свете (скрещенных поляризаторах).

Сравнительные измерения пирозлектрических свойств мишеней осуществлялись путем измерения отклика на ИК-засветку в разработанной измерительной ячейке, с использованием принципа синхронного детектирования на частоте модуляции  $25\div 80$  Гц.

Микрофотографии поверхности образцов получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Nvision 40.

Предварительные испытания образцов мишеней проводились на специально изготовленной высоковакуумной установке (предельное остаточное давление до  $10^{-10}$  мм рт. ст.) для испытания мишеней и герметизации пироЭОПов путем холодного откусывания плоского медного штенгеля [82].

Как известно, природа возникновения пироэлектрических свойств в кристаллах линейных пироэлектриков основана на особенностях кристаллической структуры и ангармонизме тепловых колебаний ионов атомной решетки.

Наиболее вероятным тепловым колебанием, определяющим пироэффект ДФТА, является вращательное колебание фенильных колец относительно оси, соединяющей их, т.е. деформация молекулы при нагреве есть изменение угла между плоскостями  $Ph$  – колец, т.к. само кольцо прочное и хорошо сохраняет плоскостность. Связи с атомами азота и водорода имеют точное направление и длину. Изменение углов и длин связей требует больших затрат энергии, в отличие от изменения угла между плоскостями  $Ph$  – колец. Таким образом, ангармонизм тепловых вращательных колебаний  $Ph$  – колец, связанный с взаимным расположением  $NH_2$  групп, приводит к изменению среднего дипольного момента молекул слоя ДФТА и, следовательно, поверхностного заряда пироэлектрического слоя.

При исследованиях структуры пироэлектрических слоёв ДФТА в рамках работы над пироЭОПом основное внимание было уделено процессам кристаллизации образцов на подложках в виде тонких полиимидных плёнок на кольце.

Тонкие плёнки ДФТА толщиной порядка 1 мкм кристаллизуются в виде поликристаллов и имеют структуру сферолитов (рис. 21). Наличие сферолитов после кристаллизации плёнки ДФТА и нанесения слоя нихромового электрода на мишени пироЭОПа видно и невооружённым глазом (рис. 22).



Рис. 22 Пироэлектрическая мишень в виде многослойной структуры на кольце Ø18 мм со стороны кристаллизованного пироэлектрического слоя ДФТА, покрытого слоем нихрома толщиной около 250 Å.

### **Особенности кристаллизации тонких плёнок ДФТА**

Экспериментальные наблюдения по зарождению и росту кристаллов с использованием фактического материала в виде фотографий кристаллов, дендритов, сферолитов представлены в работе [83]. В процессе работы над пироэлектрической мишенью пироЭОПа проделано большое количество экспериментов по оптимизации режимов кристаллизации пироэлектрических слоёв на основе ДФТА с целью достижения максимального пирокоэффициента. При этом учитывался опыт по получению и исследованию тонких поликристаллических плёнок, представленный автором в работе [84]. Сделаны не только фотографии, но и видеозаписи через окуляр микроскопа процессов кристаллизации слоёв ДФТА в реальном времени, которые показали рост сферолитов из различных зародышей, наличие подвижного фронта кристаллизации вокруг таких зародышей и его движение с последующим формированием границ сферолитов. Особенностью процессов кристаллизации плёнок ДФТА для случая пироэлектрической мишени является подложка в виде свободной полиимидной (ПИ) плёнки (лак АД-9103 ИС,  $d=0,5\div 1,0$  мкм,  $\varnothing 18$  мм) с системой отверстий размером до 1,8 мкм и перемычками между элементами структуры шириной до 1 мкм. Особенности переходных температурных процессов на мембранных образцах, связанные с их тепловой изоляцией, также влияют и на процесс кристаллизации (на его скорость и результат). Наличие и вид микроструктуры подложки также определяет протекание процесса кристаллизации ДФТА наряду с такими факторами, как температура процесса, вид растворителя, концентрация паров воды в воздухе. При отработке режимов

кристаллизации наблюдалось и дендритообразование, в основном в процессе кристаллизации в парах спирта при охлаждении до  $7 \div 12^{\circ}\text{C}$ .

Дендритообразование характерно для веществ, мало склонных к переохлаждению и имеющих большую скорость кристаллизации. В противном случае от центров кристаллизации равномерно по всем направлениям растут кристаллические иголки, образуя так называемые сферолиты.

Предложено много моделей возникновения дендритов. Вот одна из них, описанная в [85]. Из-за флуктуационного характера процесса кристаллизации и механизма роста граней граница кристаллов с переохлажденным раствором не может быть абсолютно гладкой, а характеризуется наличием некоторых выступов (бугорков) (рис. 23 а). Поскольку кристаллизация сопровождается выделением тепла, то исходное распределение температуры соответствует изображенному на рис. 23 (б). Следовательно, у кончика бугорка температура ниже, а степень пересыщения выше, чем у основания. Поэтому бугорок удлинится и станет остроконечным. В то же самое время рост плоскости у его основания затормозится из-за выделения скрытой теплоты таким эллипсоидом. Начнут образовываться и другие остроконечные бугорки на расстояниях, определяемых радиусом зоны действия первого отростка. Таким образом, в конце концов, вырастают ряды остроконечных отростков. Их боковой рост задерживается благодаря выделению скрытой теплоты плавления в соседних отростках, так что они растут преимущественно перпендикулярно поверхности раздела. Подобный процесс расчленения можно продолжать все дальше и дальше, пока переохлаждение не станет недостаточным для развития неровностей на поверхности раздела в ответвляющиеся отростки.

На рис. 24 представлена микроструктура поверхности кристаллизованной плёнки ДФТА на рабочей мишени пироЭОПа с различным увеличением.

Видно, что кристаллические игольчатые образования, формирующие сферолиты имеют поперечный размер порядка 100 нм, длину порядка 1 мкм и ориентированы вдоль поверхности плёнки.

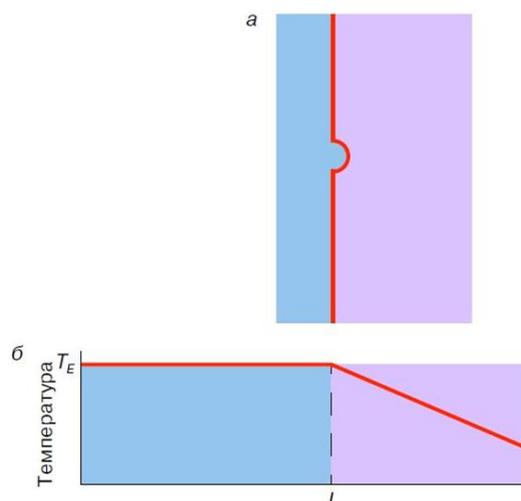


Рис. 23 Неустойчивость поверхности раздела в условиях температурной инверсии [85].

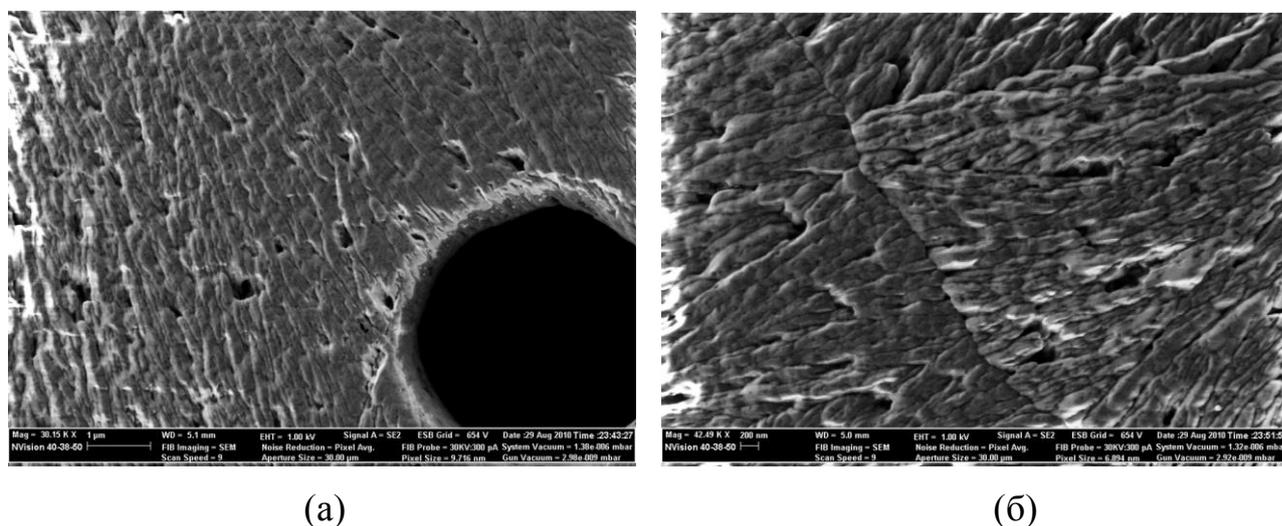


Рис. 24 Микроструктура поверхности кристаллизованной плёнки ДФТА на рабочей мишени пироЭОПа, (а) – ув. 30150; (б) – ув. 42490.

Фундаментальные физико-химические принципы формирования материалов, в частности кристаллизация, описаны во многих научных работах, например, в [86-92]. Микро и наноструктура кристаллообразования в тонких плёнках ДФТА является частным случаем реализации этих общих принципов. Возможность воспроизводимого управления свойствами этого материала может быть использована при создании наиболее эффективного пироэлектрического слоя для фотодетекторов различных диапазонов длин волн.

Процесс спонтанного образования и развития сложных упорядоченных структур в открытых системах получил название самоорганизации. Когда

начинается процесс кристаллизации в переохлажденном расплаве на зародыше, то энергия системы изменяется в двух противоположных направлениях - она увеличивается за счет образования новой поверхности раздела, то есть за счет поверхностного натяжения, и уменьшается за счет выделения теплоты кристаллизации. Оба эти процесса нелинейны, и если, при определенных условиях, их характеристические времена оказываются близкими друг к другу, то возникают благоприятные условия для взаимосогласованного поведения частей системы в процессе кристаллизации и образования в ней дендритных структур с фрактальными свойствами [85].

### **3.2 Исследование структуры и фазового состава ДФТА методом рентгенофазового анализа (РФА)**

После напыления пленка ДФТА толщиной  $1,0 \div 2,5$  мкм имела однородную структуру, не обладающую пирозлектрическими свойствами (рис. 25, диффрактограмма 1).

Размер кристаллитов  $D$  (Ангстрем) может быть оценён с использованием формулы Шеррера [93]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (21)$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения (Ангстрем);  $\theta$  - угол дифракции (град),  $\beta$  (рад) - полная ширина дифракционного пика на полувысоте интенсивности пика.

Для исследованного образца плёнки ДФТА после напыления (рис. 25, диффрактограмма 1) в области углов  $2\theta \sim 27 \div 30$  угл. град. имеется «галло», соответствующее аморфной фазе. Расчёт для плёнки ДФТА после напыления даёт размер кристаллитов с учётом (1)  $D \approx 4$  нм ( $\lambda = 1,54184$  Å,  $\beta \approx 0,0349$  рад,  $\theta = 14,25^\circ$ ), что говорит о том, что исходные плёнки обладают нанокристаллической структурой. Интенсивные рефлексы для плёночных образцов ДФТА, изготовленных на полиимидной (ПИ) подложке (рис. 25, кривые 3 и 4) после процессов вакуумного напыления и обработки в парах толуола подтверждают кристаллизацию плёнок. Сравнение структуры с помощью рентгенофазового анализа (РФА) для кристаллизованных тонких плёнок (рис. 25, кривые 3,4) и исходного порошка ДФТА (рис.25, кривая 5)

показывает, что основные параметры решётки близки: решётка моноклинная;  $a=6,13\pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $b=13,77\pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $c=13,95\pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $\gamma=102,4^0\pm 0,1^0$  (JCPDS-04-0783). Данный факт доказывает, что в процессе вакуумного напыления и последующей кристаллизации химических превращений ДФТА не происходит.

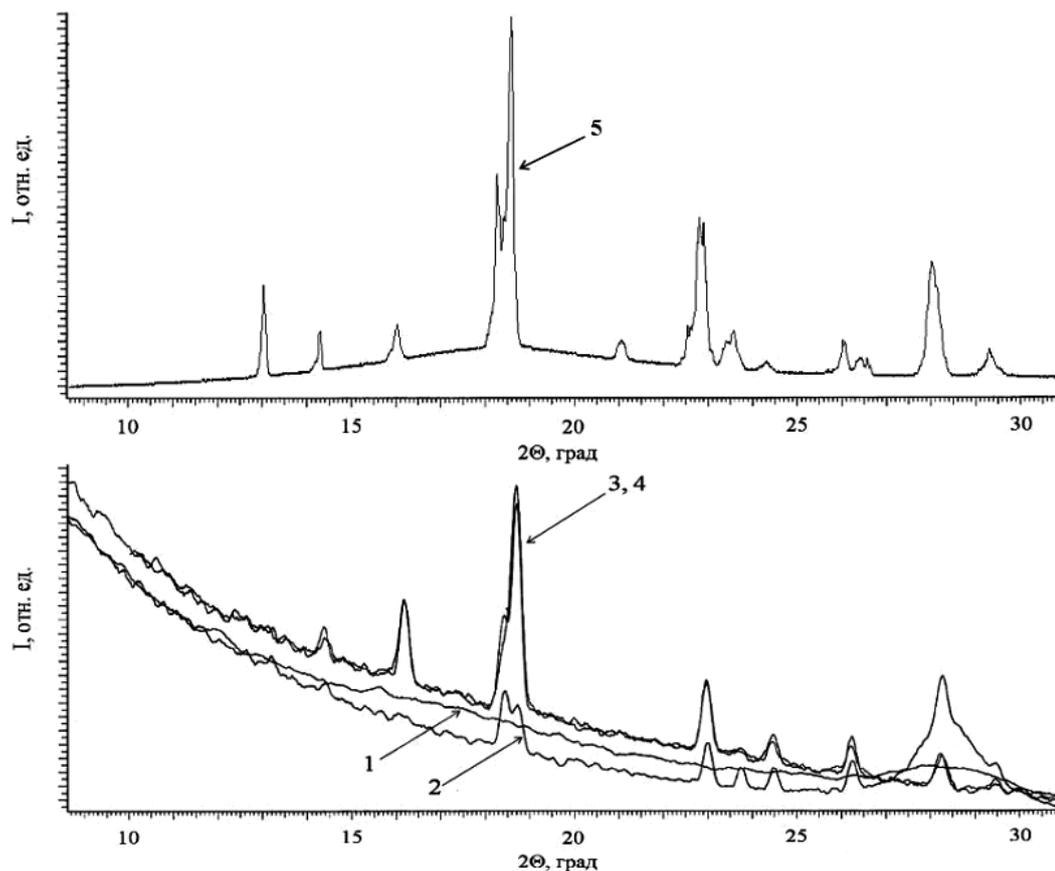


Рис. 25 Рентгеновские дифрактограммы плёночных образцов ДФТА до и после кристаллизации на различных подложках; дифрактометр D8 DISCOVER фирмы Bruker; 1 – плёнка ДФТА после напыления; 2 – плёнка ДФТА кристаллизованная на кремниевой полированной подложке; 3,4 – плёнка ДФТА, кристаллизованная на полиимидной плёнке с системой сквозных микроотверстий; 5 - исходный мелкокристаллический порошок ДФТА.

### 3.3 Исследование микроструктуры поверхности плёнки ДФТА методом растровой электронной микроскопии (РЭМ)

Изучение структуры слоёв с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало, что плёнка, обладающая хорошим пирозэффектом, формируется в виде множества слоёв, состоящих из плотно уложенных кристаллитов ориентированно вытянутых вдоль поверхности плёнки (рис. 26). На этом рисунке видны границы различно ориентированных

областей, а внутри сквозных микроотверстий, заранее изготовленных в ПИ подложке путем фотолитографии, наблюдается множество слоёв, образующих «сэндвич» по толщине кристаллизованной плёнки ДФТА, при этом фронт кристаллизации как бы обтекает отверстие, сохраняя его форму, заданную подложкой.

На рис. 26 представлена структура поверхности плёнок ДФТА, кристаллизованных при разных температурных режимах. На рис. 26 (а) (пироэффект структуры близок к максимальному) - микроструктура в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки. На рис. 26 (б) (слабый пироэффект) заметно наличие крупных кристаллитов, ориентированных под углом к поверхности, и отсутствие их плотной упаковки. Вид самых крупных кристаллитов на рис. 26 (б), размером в несколько микрон, имеет идеальную форму.

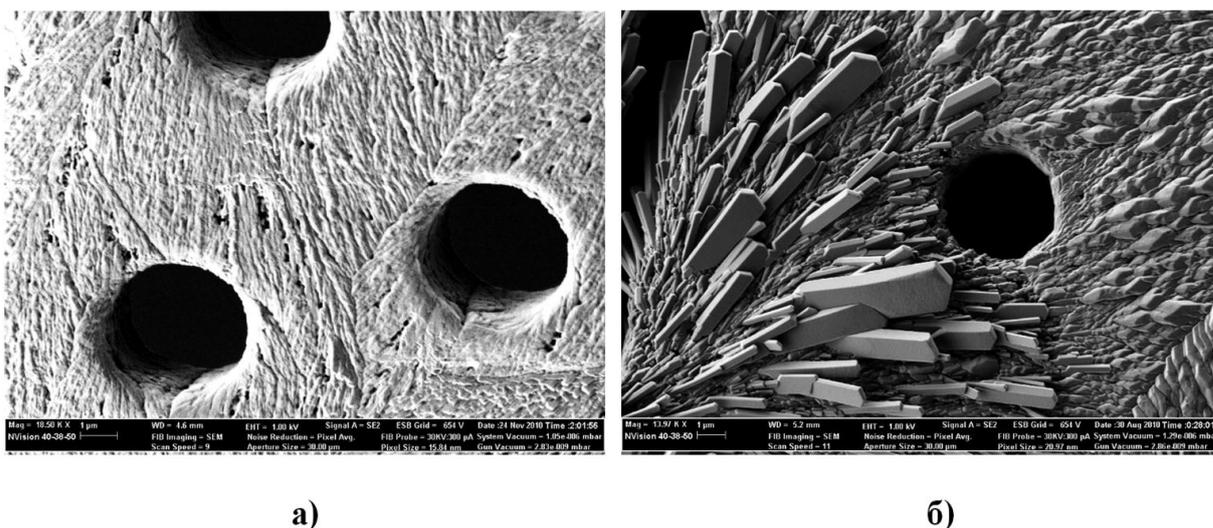


Рис. 26 Микрофотография поверхности кристаллизованной плёнки ДФТА на ПИ подложке ( $d=0,7$  мкм) с системой микроотверстий на кольце  $\text{Ø}18$  мм; РЭМ Carl Zeiss Nvision 40, а) ув. 18500, пироэффект структуры близок к максимальному; б) ув. 13970, пироэффект, измеренный на данной структуре - слабый.

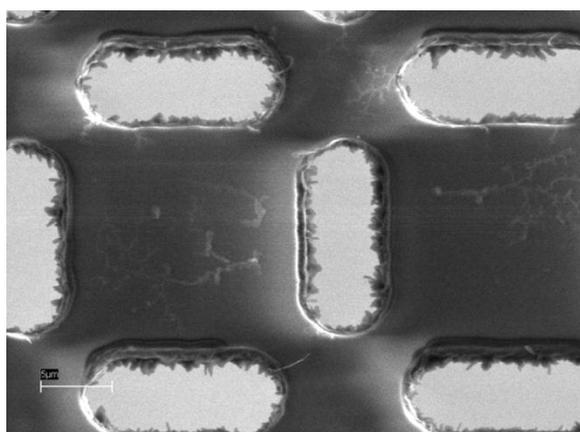
Анализ данных квантово-химического моделирования, исследования структуры (РЭМ, РФА) и измерения пироэлектрических свойств мишеней (отклик на ИК-засветку в разработанной измерительной ячейке с использованием принципа синхронного детектирования на частоте модуляции  $25\div 80$  Гц и контроль качества мишеней в условиях высоковакуумного

измерительного стенда путём оценки ИК-изображения) показали, что после проведения процесса кристаллизации максимальное значение пирокоэффициента ( $p = (0,2 \div 0,5) \cdot 10^4$  Кл/(м<sup>2</sup>·К)) характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов (длина около 1 мкм, поперечный размер порядка 100 нм), плотно уложенных вдоль поверхности плёнки при наличии сферолитной поликристаллической структуры (рис. 26 а).

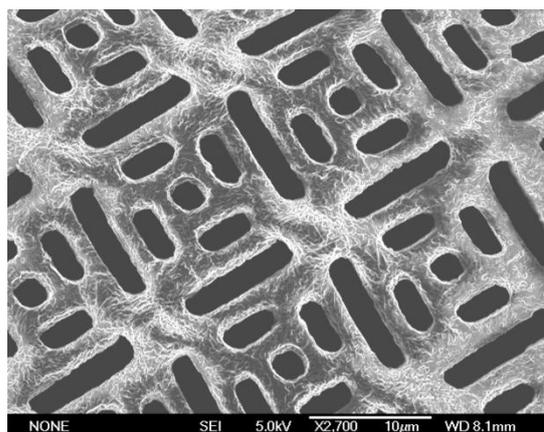
### **Влияние топологии подложки на процесс кристаллизации слоёв ДФТА и использование принципов графотекстурирования**

Как уже отмечалось, в процессе работы над мишенью пироЭОПа было разработано и изготовлено более 10 вариантов топологии отверстий в мишени и соответствующих комплектов фотошаблонов. На рис. 27 показаны микрофотографии (полученные с помощью РЭМ) поверхности пироэлектрического слоя ДФТА реальных мишеней плоской конструкции Ø18 мм (на полиимидной плёнке  $d=0,5 \div 1$  мкм), испытанных в пироЭОПе.

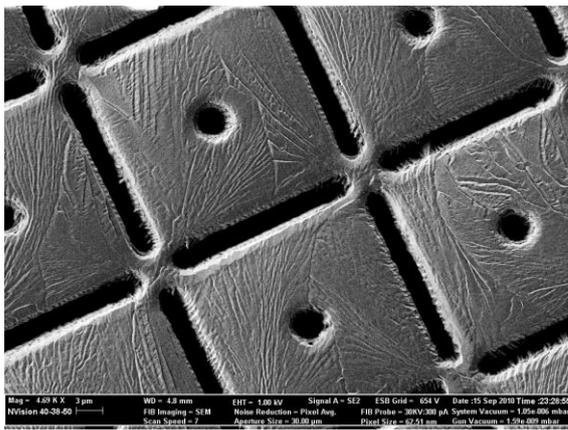
Для плоской конструкции мишени необходимость тепловой изоляции соседних чувствительных элементов (ЧЭ) друг от друга обусловила создание тонкоплёночной структуры, имеющей всего четыре связи с увеличенной длиной (6,5 мкм), шириной 1 мкм при шаге структуры 25 мкм (рис. 27 з).



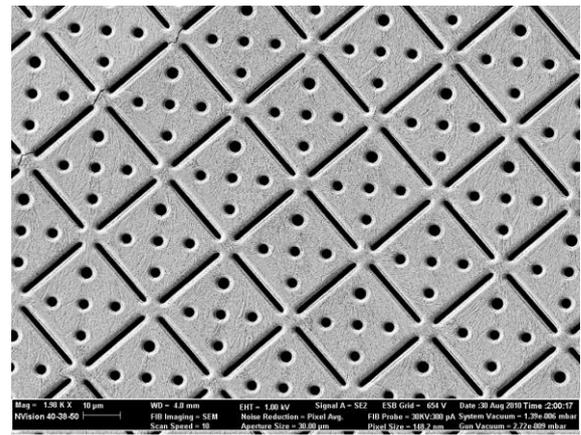
(а)



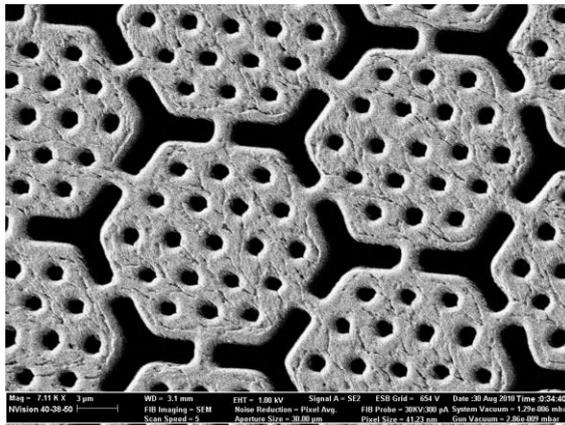
(б)



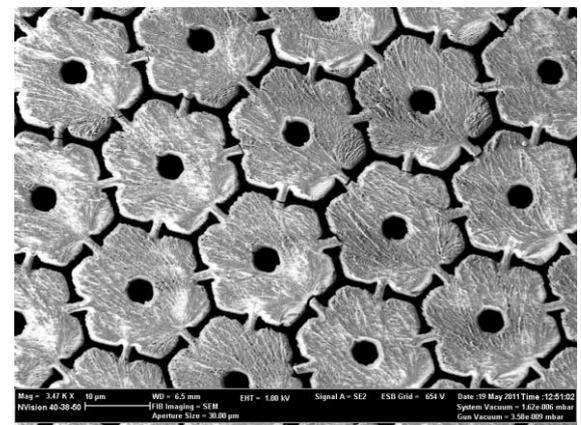
(B)



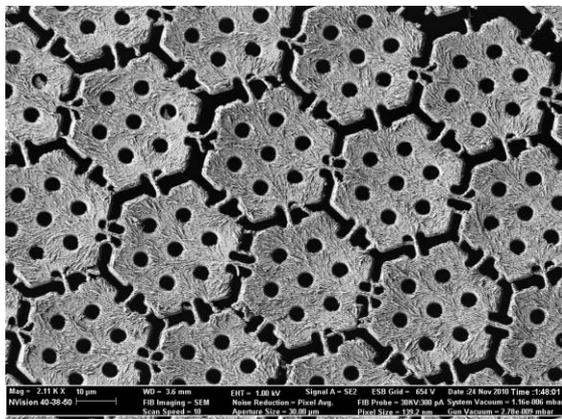
(Г)



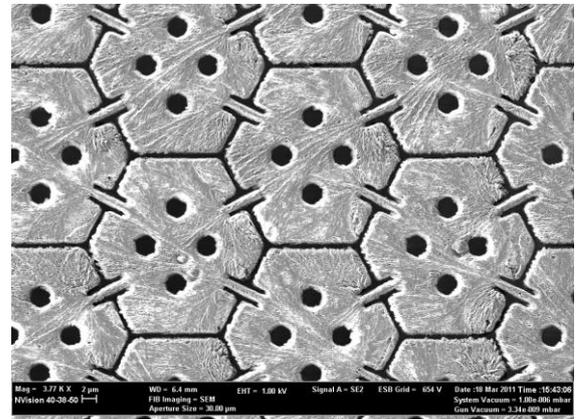
(Д)



(e)



(ж)



(з)

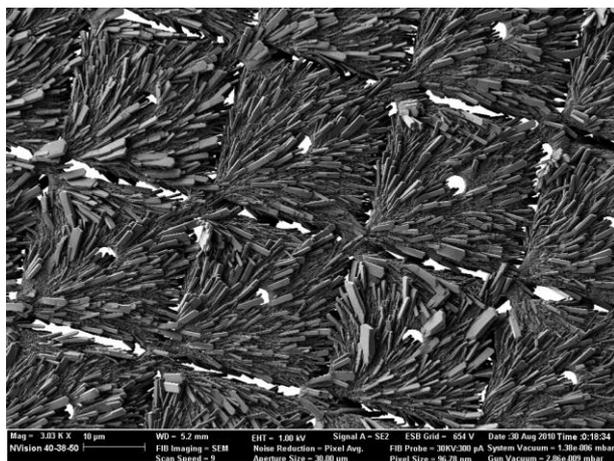
Рис. 27 Микрофотографии поверхности пироэлектрического слоя ДФТА в составе мишеней Ø18 мм (шаг структур 16÷35 мкм), разработанных для пироЭОПа, полученные с помощью РЭМ.

Наличие узких перемычек между (ЧЭ) и микроотверстий определяет и особенности процесса кристаллизации плёнок ДФТА для таких

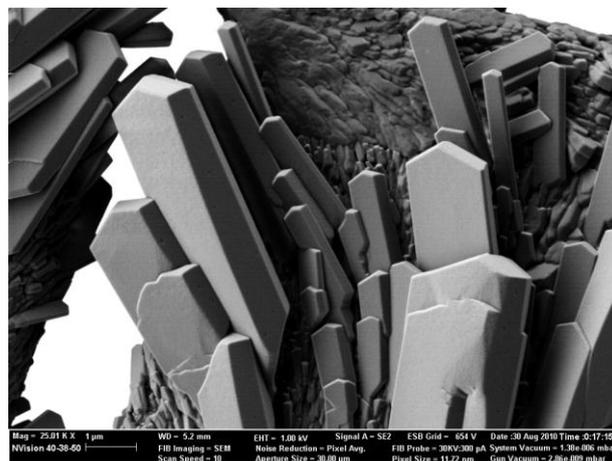
тонкоплёночных структур, т.е. использование искусственного микро рельефа поверхности подложки (графотекстурирование).

В процессе оптимизации пьезоэлектрических свойств поликристаллических плёнок ДФТА проделан большой объем экспериментов по выбору растворителей и режимов кристаллизации с учётом топологии полиимидной подложки подложки. На рис. 28 представлены полученные с помощью РЭМ Carl Zeiss Nvision 40 микрофотографии поверхности различных образцов тонких плёнок ДФТА после кристаллизации при различных условиях (температура и тип растворителя).

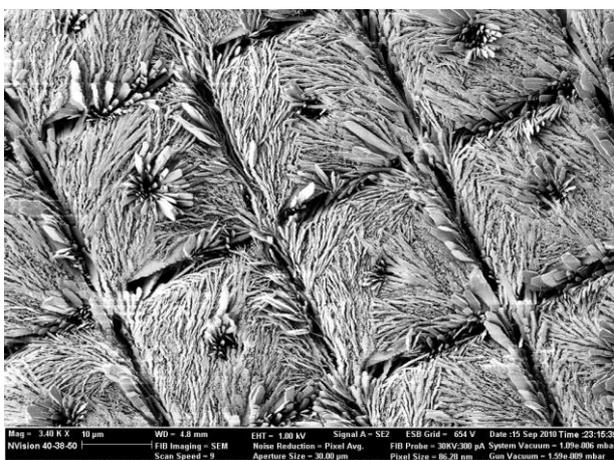
При этом исходный материал и режимы вакуумного напыления плёнки были одинаковыми (подложка – свободная ПИ плёнка на кольце Ø18 мм с системой микроотверстий).



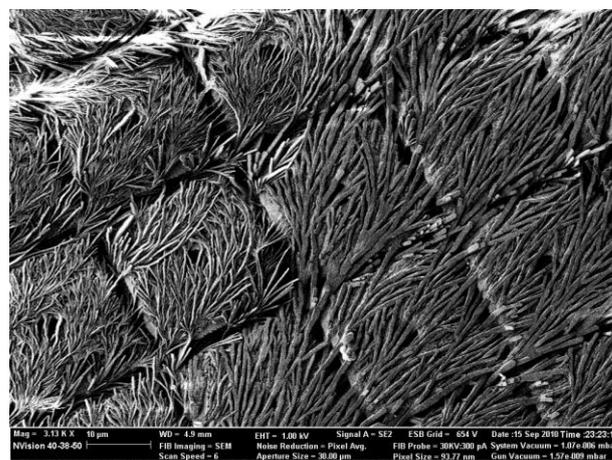
(а), ув. 3030



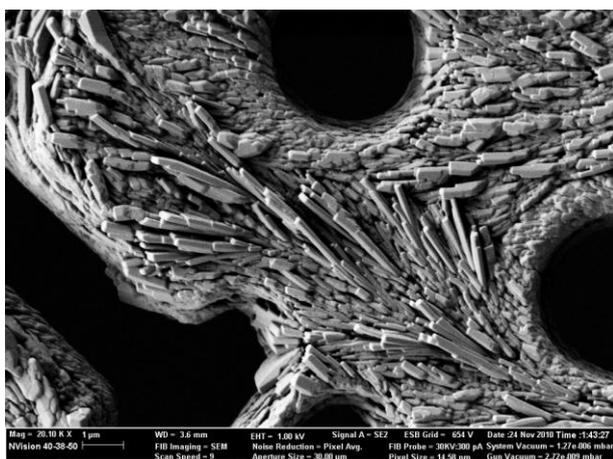
(б), ув. 25010



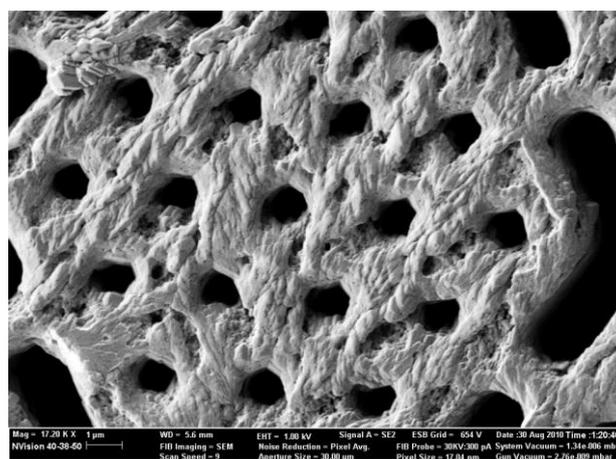
(в), ув. 3400



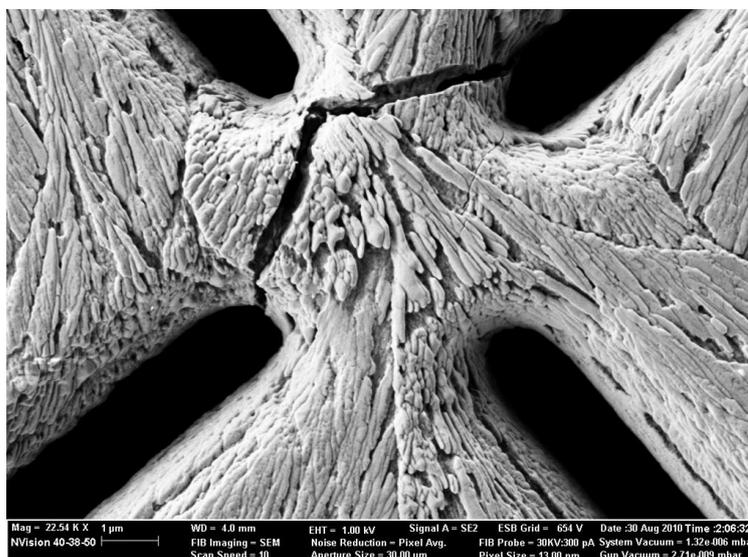
(г), ув. 3130



(д), ув. 20100



(е), ув. 17200



(ж), ув. 22540

Рис. 28 Микрофотографии поверхности тонких плёнок ДФТА после кристаллизации при различных условиях (температура и тип растворителя); исходный материал ДФТА и режимы вакуумного напыления идентичны; подложка – свободная ПИ плёнка на кольце Ø18 мм с системой микроотверстий; РЭМ Carl Zeiss Nvision 40.

### 3.4 Исследования и оптимизация свойств тонкоплёночных структур мишени с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии

С целью оптимизации технологии изготовления мишеней пироЭОПа, повышения эффективности поглощения ИК излучения и изучения свойств пироэлектрических плёнок ДФТА были проведены исследования свойств тонкоплёночных структур мишени с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

Спектры пропускания и отражения отдельных слоёв и тонкоплёночных структур измерялись с помощью ИК-Фурье спектрометра IFS-66V/S Bruker в области  $\nu=400\div 4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы были изготовлены в виде отдельных плёнок и многослойных структур различной толщины на несущей ПИ плёнке на кольце  $\varnothing 18\text{ мм}$ .

Представлены ИК-Фурье спектры сплошных ПИ плёнок, сплошных металлических слоёв NiCr и W, пироэлектрических слоёв ДФТА, плёнок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и структур мишеней в виде свободной плёнки на кольце  $\varnothing 18\text{ мм}$ . Работы по оптимизации поглощения ИК-излучения в диапазоне  $\lambda=8\div 14\text{ мкм}$  в структурах ДФТА-NiCr-ПИ-NiCr обеспечили поглощение ИК-излучения в диапазоне  $\lambda=8\div 14\text{ мкм}$  на уровне 75%.

### **3.4.1 Эффективность преобразования энергии инфракрасного излучения в тепловых приёмниках**

Конструкция простейшего тонкоплёночного одноэлементного пироэлектрического приёмника представлена на рис.29.

Эффективность такого приёмника определяется следующими основными параметрами:

1. Эффективность поглощения падающего ИК излучения обеспечивает оптический четвертьволновый резонатор Фабри-Перо, в котором максимум поглощения возникает при образовании стоячей волны в зазоре  $\lambda/4$  между полупрозрачным поглощающим и зеркальным электродами, что для диапазона  $\lambda=8\div 14\text{ мкм}$  соответствует 2,5 мкм. Для его реализации также обычно выполняют условие согласования поверхностного сопротивления поглощающего металлического слоя с вакуумом (около 377 Ом/квadrat).

2. Минимизация тепловых утечек связана с уменьшением теплопроводности опорной микромостиковой конструкции за счёт выбора соответствующих материалов, а также с уменьшением сечения опорных балок и увеличением их длины (рис. 29).

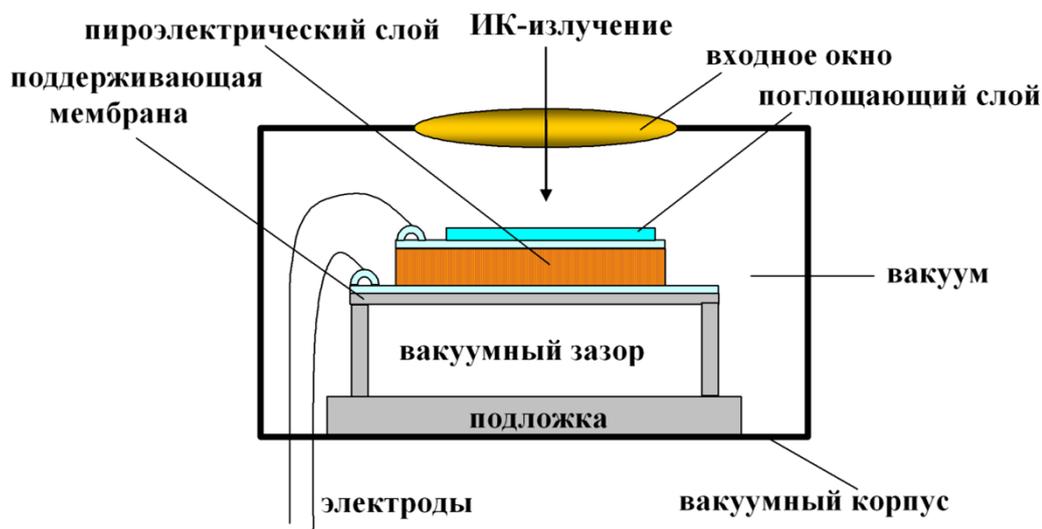


Рис. 29 Схема конструкции тонкоплёночного одноэлементного пироэлектрического приёмника.

3. Эффективность преобразования поглощённого тепла в электрический сигнал. Для сравнения пироэлектрических материалов используют следующие факторы качества [38]:

$$1) \text{ по току } F_i = \rho / C_v \text{ [ м/В ]}, \quad (22)$$

$$2) \text{ по напряжению } F_v = \rho / \epsilon \epsilon_0 C_v \text{ [ м}^2\text{/Кл ]}, \quad (23)$$

$$3) \text{ по шумам } F_D = \rho / C_v \sqrt{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \tan \delta} \text{ [ м}^{3/2}\text{/Дж}^{1/2} \text{ ]}, \quad (24)$$

где  $\rho$  [ Кл/(м<sup>2</sup>·К) ] – пироэлектрический коэффициент;

$C_v$  [ Дж/(м<sup>3</sup>·К) ] – объёмная теплоёмкость;

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  [ Ф/м ] - диэлектрическая постоянная;

$\epsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость;

$\tan \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь материала.

4. Оптимизация спектральной характеристики определяется входным окном, которое может быть изготовлено из соответствующего материала (для диапазона  $\lambda = 8 \div 14$  мкм, наиболее подходит Ge) и иметь тонкоплёночное оптическое просветление, оптимизированное в соответствии с соотношениями [94]:

$$n_{пл} = \sqrt{n_0} \quad (25), \quad d = \lambda / 4 n_{пл} \quad (26),$$

где  $n_{пл}$  и  $n_0$  показатели преломления просветляющей плёнки и окна (линзы) соответственно,  $d$  – толщина просветляющей плёнки,  $\lambda$  – длина волны излучения в вакууме.

5. Оптимизация временных характеристик в зависимости от назначения приёмника. Необходимо учитывать тепловую постоянную времени [14]:

$$\tau = C/G, \quad (27),$$

где  $C$  – теплоёмкость пикселя,  $G$  – теплопроводность между отдельным приёмником и его окружением. Для приёмников, работающих в телевизионном формате (теповидение в реальном масштабе времени) величина  $\tau$  не должна превышать 15 мс (в 2,7 раза меньше времени кадра 40 мс), что соответствует частоте обновления кадров 25 Гц.

Анализ работы традиционного теплового приемника может быть выполнен на основе его функциональной схемы (рис. 30).

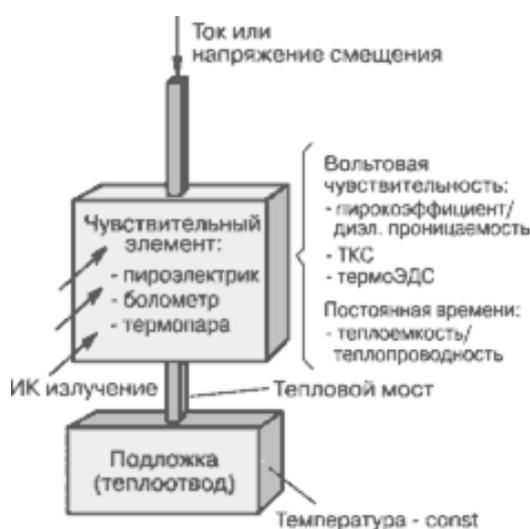


Рис. 30 Функциональная схема теплового приемника

Она включает чувствительный элемент (ЧЭ) с общей теплоемкостью  $C$ , соединенный через тепловой мост, имеющий теплопроводность  $G$ , с теплоотводом, находящимся при фиксированной температуре  $T_0$ . Поскольку тепловая постоянная времени  $\tau$  определяется отношением теплоемкости к теплопроводности (15), то и теплоемкость приемника тоже должна быть достаточно малой при уменьшении тепловых утечек.

### 3.4.2 Четвертьволновый резонатор Фабри-Перо и оптимизация поглощения инфракрасного излучения в диапазоне $8\div 14$ мкм

Эффективность преобразования энергии ИК излучения в тепловых приёмниках обеспечивает оптический четвертьволновый резонатор Фабри-Перо, в котором максимум поглощения возникает при образовании стоячей

волны в зазоре  $\lambda/4$  между полупрозрачным и зеркальным электродами. Для его реализации также обычно выполняют условие согласования поверхностного сопротивления поглощающего металлического слоя с вакуумом (около 377 Ом/квдрат). Конструкция простейшего тонкоплёночного пироэлектрического приёмника представлена на рис. 29.

В рамках настоящей работы были разработаны и опробованы четыре варианта конструкции мишени пироЭОПа с точки зрения последовательности слоёв – два для плоской конструкции [95] и два для двухуровневой [96], для которых были разработаны соответствующие технологические маршруты и изготовлены опытные образцы пироЭОПов.

Для плоской конструкции были получены мишени как для «чёрного» сигнала (нагретый участок мишени не пропускает электроны и на экране – темный), так и для «белого» сигнала (нагретый участок мишени пропускает электроны и на экране – светлый). Схема формирования слоёв для таких мишеней показана на рис. 31 и рис. 32.

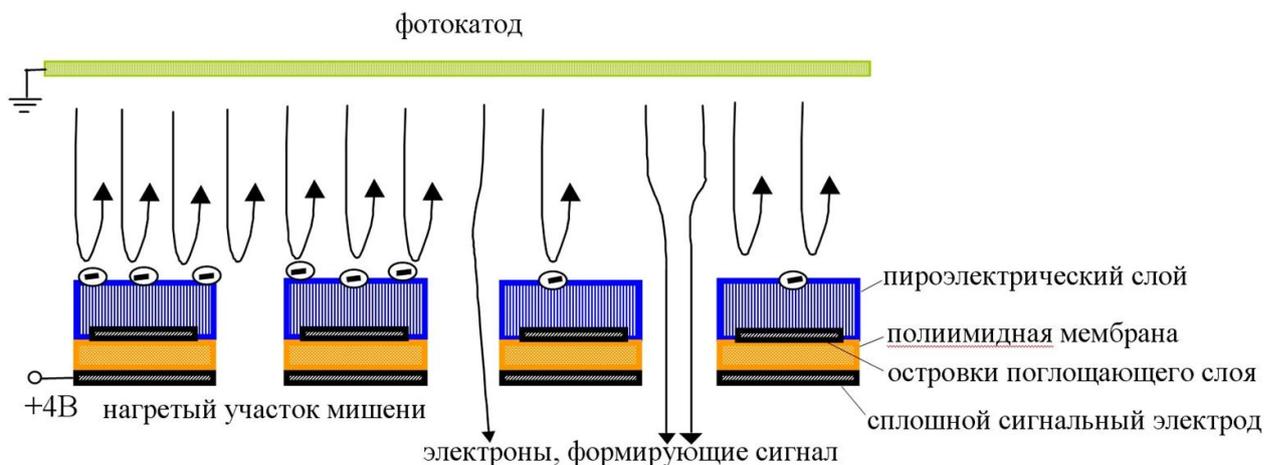


Рис. 31 Схема конструкции и работы мишени при формировании «чёрного» сигнала.

В качестве сигнального электрода использовалась сплошная плёнка NiCr, изготовленная методом термического испарения в вакууме, а в качестве электрически изолированных островков – изготовленный магнетронным осаждением слой W с последующей фотолитографией и плазмохимическим травлением (ПХТ) в соответствии с заданной топологией.

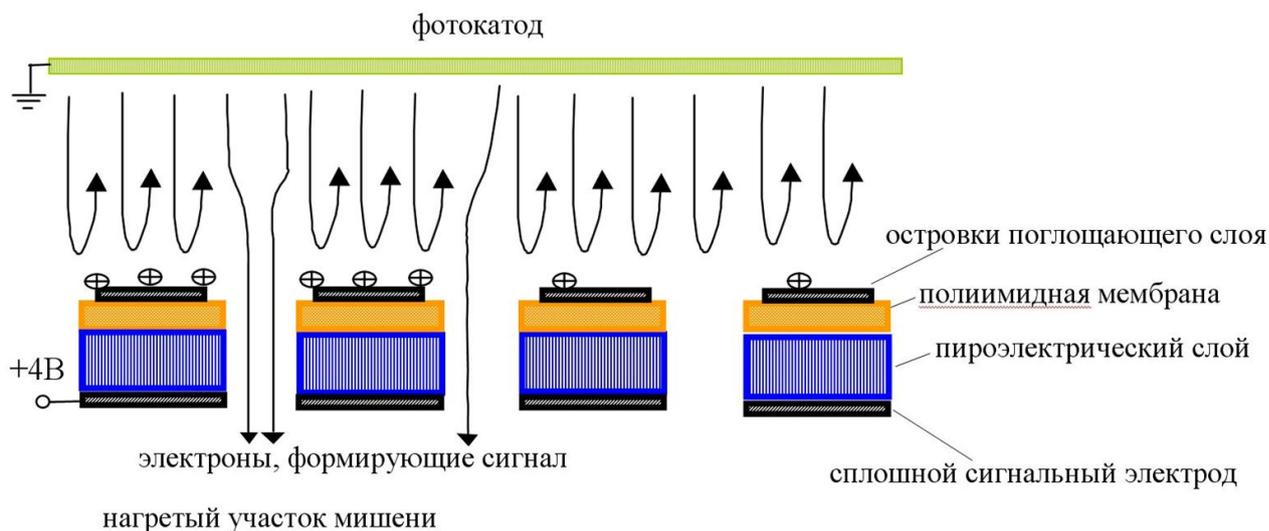


Рис. 32 Схема конструкции и работы мишени при формировании «белого» сигнала.

Вопросам оптимизации поглощения ИК излучения тонкоплёночными структурами металл – диэлектрик – металл (М-Д-М) посвящено много научных работ, например [97 - 101]. В работе [97] было получено аналитическое выражение для коэффициента поглощения  $A$  трёхслойной структурой М-Д-М в предположении, что диэлектрик не поглощает:

$$A = \frac{4 \{ [f \cdot (b+1)^2 + b \cdot n^2] \cdot \sin^2(2\pi nd / \lambda) + (b+f) \cdot n^2 \cdot \cos^2(2\pi nd / \lambda) \}}{[(f+1) \cdot (b+1) + n^2]^2 \cdot \sin^2(2\pi nd / \lambda) + [n \cdot (b+f+2)]^2 \cdot \cos^2(2\pi nd / \lambda)} \quad (28), \text{ где}$$

$f = 377 / R_f$ ;  $R_f$  – поверхностное сопротивление переднего металлического слоя;

$b = 377 / R_b$ ,  $R_b$  – поверхностное сопротивление заднего электрода;

$n$  – показатель преломления слоя диэлектрика;

$d$  – толщина слоя диэлектрика;

$\lambda$  – длина волны падающего излучения.

Если рассмотреть случай, когда задний электрод – зеркальный, т.е. имеет низкое поверхностное сопротивление (порядка 10 Ом/квadrat) и выполняются условия:

$$b \gg f \text{ и } b \gg 1 \quad (29),$$

то выражение (46) можно упростить:

$$A = \frac{4 \cdot f \cdot \text{tg}^2(2\pi nd / \lambda) + n^2 / b}{(f+1)^2 \cdot \text{tg}^2(2\pi nd / \lambda) + n^2} \quad (30).$$

Для случая конструкции мишени с «белым» сигналом (рис. 32) значения коэффициента поглощения для ряда значений  $R_f$  и длин волн 8, 10 и 14 мкм, при  $d = 1,4$  мкм (сумма  $d_{\text{полиимид}} = 0,6$  мкм и  $d_{\text{пирроэл}} = 0,8$  мкм) и  $n = 1,8$  приведены в таблице 7, из которой видно, что при  $\lambda = 10$  мкм максимум соответствует  $R_f = 377$  Ом/квадрат и составляет 1. Если рассчитать поглощение для конструкции с «чёрным» сигналом при  $d = 0,7$  мкм (рис. 31), то максимум коэффициента поглощения при  $\lambda = 10$  мкм будет равен 0,6577 (при  $R_f = 185$  Ом/квадрат) т.е. меньше, чем для «белого» сигнала ( $d = 1,4$  мкм) (таблица 8).

**Таблица 9** Значения коэффициента поглощения для трехслойных структур М-Д-М, вычисленные с помощью выражения (30) при  $d = 1,4$  мкм и  $n = 1,8$ .

$R_f$ , Ом/квадрат	94	189	196	377	396	754	820
A ( $\lambda = 8$ мкм)	0,6240	0,8336	0,8409	0,8689	0,8628	0,7009	0,6726
A ( $\lambda = 10$ мкм)	0,6390	0,8896	0,9002	1,0	0,9993	0,8887	0,8629
A ( $\lambda = 14$ мкм)	0,6212	0,8236	0,8303	0,8475	0,8406	0,6735	0,6452

**Таблица 10** Значения коэффициента поглощения для трехслойных структур М-Д-М, вычисленные с помощью выражения (30) при  $d = 0,7$  мкм и  $n = 1,8$ .

$R_f$ , Ом/квадрат	94	189	196	377	396	754	820
A ( $\lambda = 8$ мкм)	0,6052	0,7695	0,7734	0,7406	0,7307	0,5478	0,5207
A ( $\lambda = 10$ мкм)	0,5675	0,6576	0,6570	0,5583	0,5460	0,3694	0,3473
A ( $\lambda = 14$ мкм)	0,4837	0,4687	0,4634	0,3318	0,3209	0,1941	0,1805

Применение приведенных расчетов на практике часто ограничивается необходимостью нарушения условия (29) при изготовлении мишеней, и требует проведения реальных измерений поглощения для различных структур. Для двухуровневых мишеней, в которых ЧЭ имеют вид пластины на микромостиковых опорах [4 - 6], стоящих на несущей плёнке (подложке), были изготовлены два варианта структур, представленные на рис. 33.

Расчёты поглощения в такого рода структурах с вакуумным зазором (рис. 34) приводятся в [101].

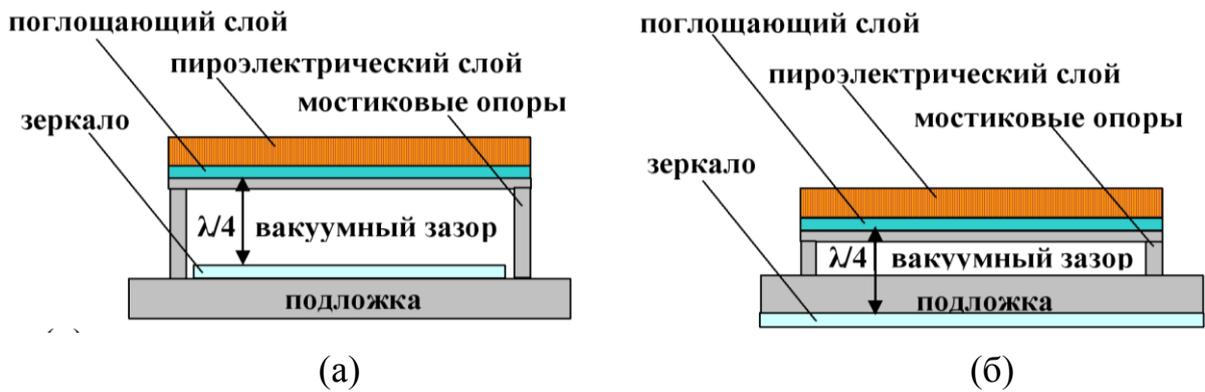


Рис. 33 Варианты конструкции двухуровневого ИК приёмника с использованием оптического резонатора  $\lambda/4$ .

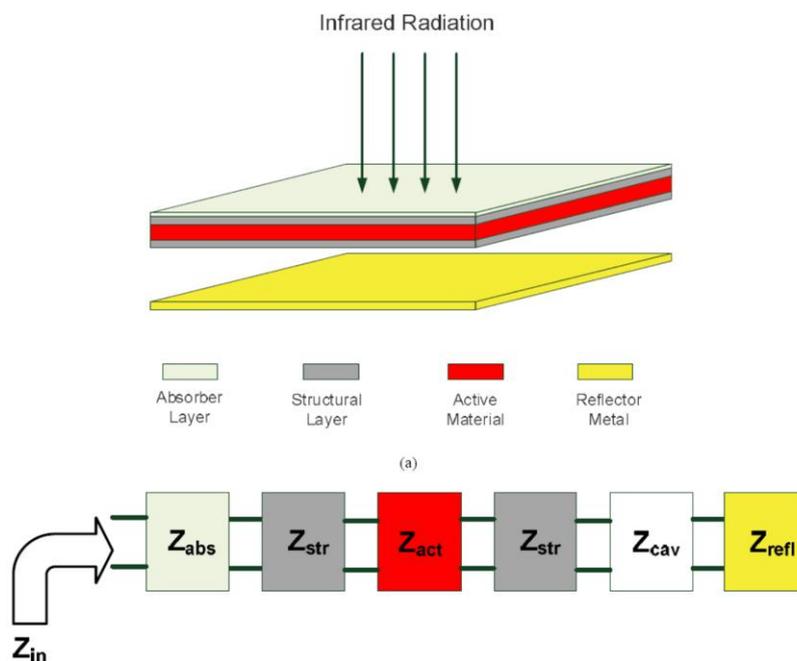


Рис. 34 Вид структуры двухуровневого пикселя при расчёте поглощения излучения с использованием CTL (Cascaded Transmission Lines) модели [101].

Результаты оптимизации для структуры, представленной на рис. 35 дали значение поглощения 97% при размере вакуумного зазора 1,8 мкм и поверхностном сопротивлении поглощающего слоя 675 Ом/квadrat на длине волны 10 мкм (коэффициенты преломления структурного слоя – 1, активного материала – 2, толщина структурного слоя – 0,15 мкм, активного материала – 0,3 мкм). При этом указывается о необходимости учёта влияния опорных ножек, расположенных между поглощающим слоем и зеркалом, которые снижают реальное поглощение структуры.

### 3.4.3 ИК-Фурье-спектры слоёв ПИ, W, NiCr и тонкоплёночных структур металл-диэлектрик-металл на их основе в виде плёнки на кольце

#### ИК-Фурье-спектры сплошной полиимидной плёнки

Для случая плоской мишени практическое использование расчётов, приведённых в разделе 3.4.2 для плоской конструкции мишени, имело ограничения в связи с нарушением условий (29), т.к. низкое поверхностное сопротивление заднего электрода даёт вклад в тепловые связи между соседними ЧЭ, что снижает разрешающую способность. Поэтому, помимо расчётов, для оптимизации поглощения исследуемых структур металл-диэлектрик-металл использовалась методика ИК-Фурье спектроскопии образцов с возможностью измерения коэффициентов пропускания  $T(\lambda, 32^\circ)$  и отражения  $R(\lambda, 32^\circ)$  с последующим вычислением коэффициента поглощения  $\chi(\lambda, 32^\circ)$ :

$$\chi(\lambda, 32^\circ) = 1 - T(\lambda, 32^\circ) - R(\lambda, 32^\circ) \quad (31)$$

При этом угол падения света  $32^\circ$  от нормали к поверхности задавался из соображений применения специально разработанного светосильного ИК объектива с соответствующим максимальным углом схождения лучей.

Для выбора оптимальных параметров структуры варьировалось поверхностное сопротивление (толщина) и переднего, и заднего металлических слоёв. Толщины тонких плёнок измерялись с помощью спектрального эллипсометра "Эллипс-1891". Образцы для отдельных слоёв были изготовлены на высокоомных кремниевых пластинах с двусторонней полировкой диаметром 76 мм (удельное сопротивление не менее 7,5 Ом·см). Спектры пропускания кремниевых пластин вычитались при цифровой обработке данных.

Спектры пропускания и отражения измерялись с помощью ИК-Фурье спектрометра IFS-66V/S фирмы Bruker в диапазоне длин волн от 1,5 мкм до 25 мкм.

На рис. 35 представлен исходный ИК-Фурье спектр свободной полиимидной (ПИ) плёнки на основе лака АД-9103 ИС (ТУ 6-19-247-84,  $d=3169$  нм) на металлическом кольце  $\varnothing 18$  мм.

Пики, наблюдаемые в области длин волн  $\lambda=2\div5$  мкм не связаны с истинным поглощением ИК-излучения в ПИ-слое и обусловлены эффектом многолучевой интерференции излучения в слое пленки. Остальные видимые пики относятся к истинному поглощению излучения колебательными переходами в различных атомарных связях. Однако пики поглощения на самом деле укладываются непосредственно на интерференционных биениях. Дело в том, что пики интерференционных биений на шкале длин волн не являются эквидистантными: в области  $\lambda=5\div10$  мкм располагается еще один интерференционный пик и далее в области  $\lambda=10\div23$  мкм еще половина следующего пика. Как можно видеть, пики интерференционных биений с увеличением длины волны смещаются вниз – этот эффект вызван наличием слабого глобального ИК-поглощения, а также рассеянием ИК-излучения в слое.

На рис. 36 представлен математически синтезированный ИК-спектр ПИ пленки толщиной 650 нм (толщина используемая в мишени) с усредненной базовой линией, полученный с помощью математической обработки путём вычитания процессов многократного переотражения излучения на поверхностях пленки, компьютерного фитинга «чистого» участка спектра  $\nu = 3700 \text{ см}^{-1} \div 5200 \text{ см}^{-1}$  и усреднения по базовой линии ИК-спектра. Такое усреднение действительно имеет место при сканировании ИК-спектра на неоднородных по толщине пленочных образцах. Данная методика разработана и успешно применяется специалистами ИПТМ РАН.

### **ИК-Фурье-спектры сплошных металлических слоёв**

В таблице 11 представлены измеренные значения толщин тонких плёнок NiCr, изготовленных термическим испарением в вакууме, в соответствии с их поверхностным сопротивлением. Также были измерены толщины и спектры тонких плёнок W, изготовленные магнетронным осаждением, а также многослойные структуры металл-диэлектрик-металл.

**Таблица 11** Толщины тонких плёнок NiCr в соответствии с их поверхностным сопротивлением, N - действительная часть, K - мнимая часть коэффициента преломления.

№ образца, цвет линии спектра	Поверхностное сопротивление, Ом/квadrat	Толщина слоя никрома, ангстрем	Длина волны для измерения N и K, нм	N	K
03, черный	196	303	500	3,24	1,90
04, голубой	396	265	500	3,52	2,08
05, красный	820	128	500	3,40	1,77

На рис. 37 для плёнок NiCr из таблицы 11 приведены ИК-Фурье спектры пропускания.

На рис. 38 приведены аналогичные ИК-Фурье спектры пропускания для плёнок W различной толщины.

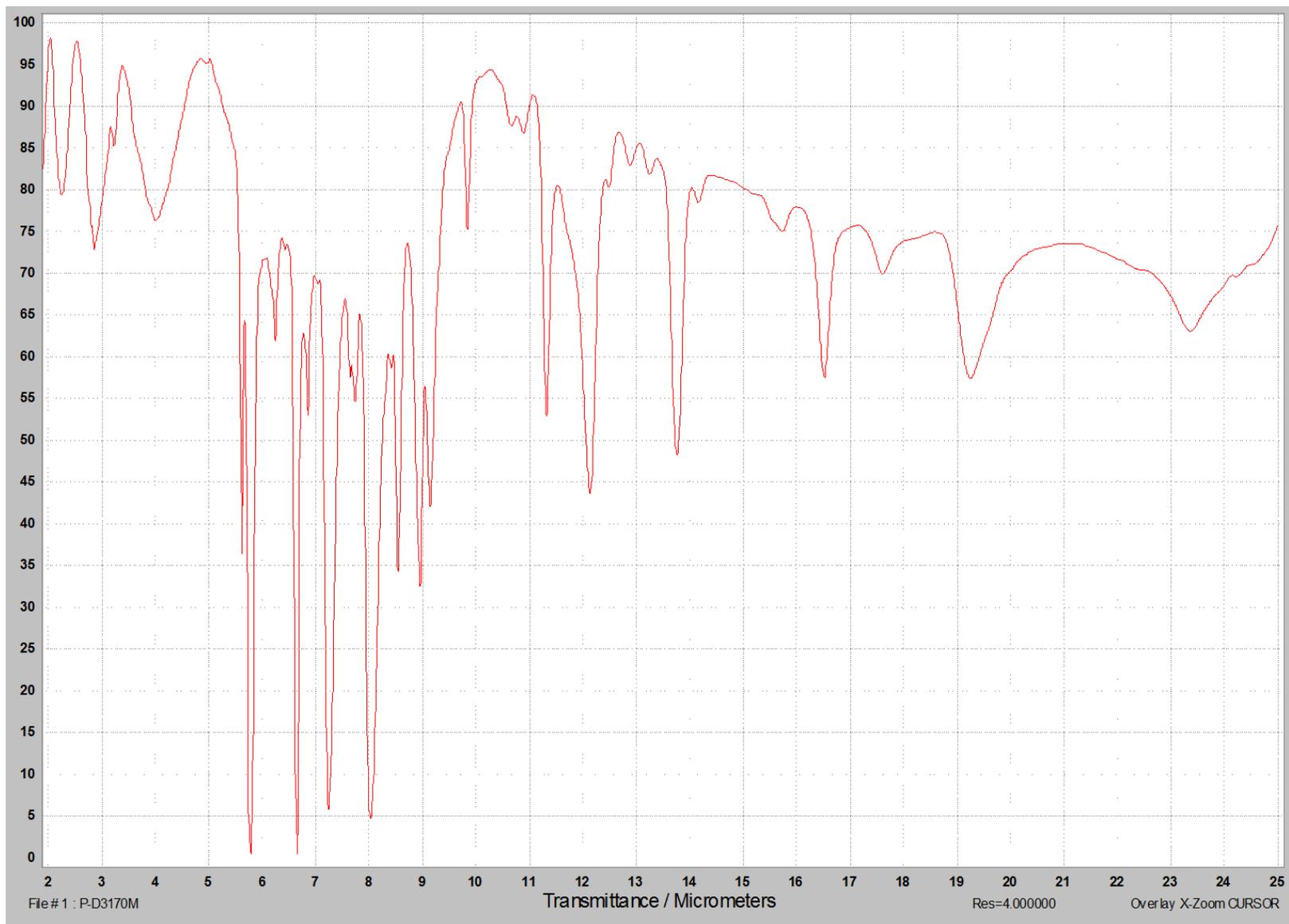


Рис. 35 Исходный ИК-Фурье спектр свободной полиимидной пленки  
толщиной 3169 нм (ИК-Фурье спектрометр Bruker IFS-66V/S).

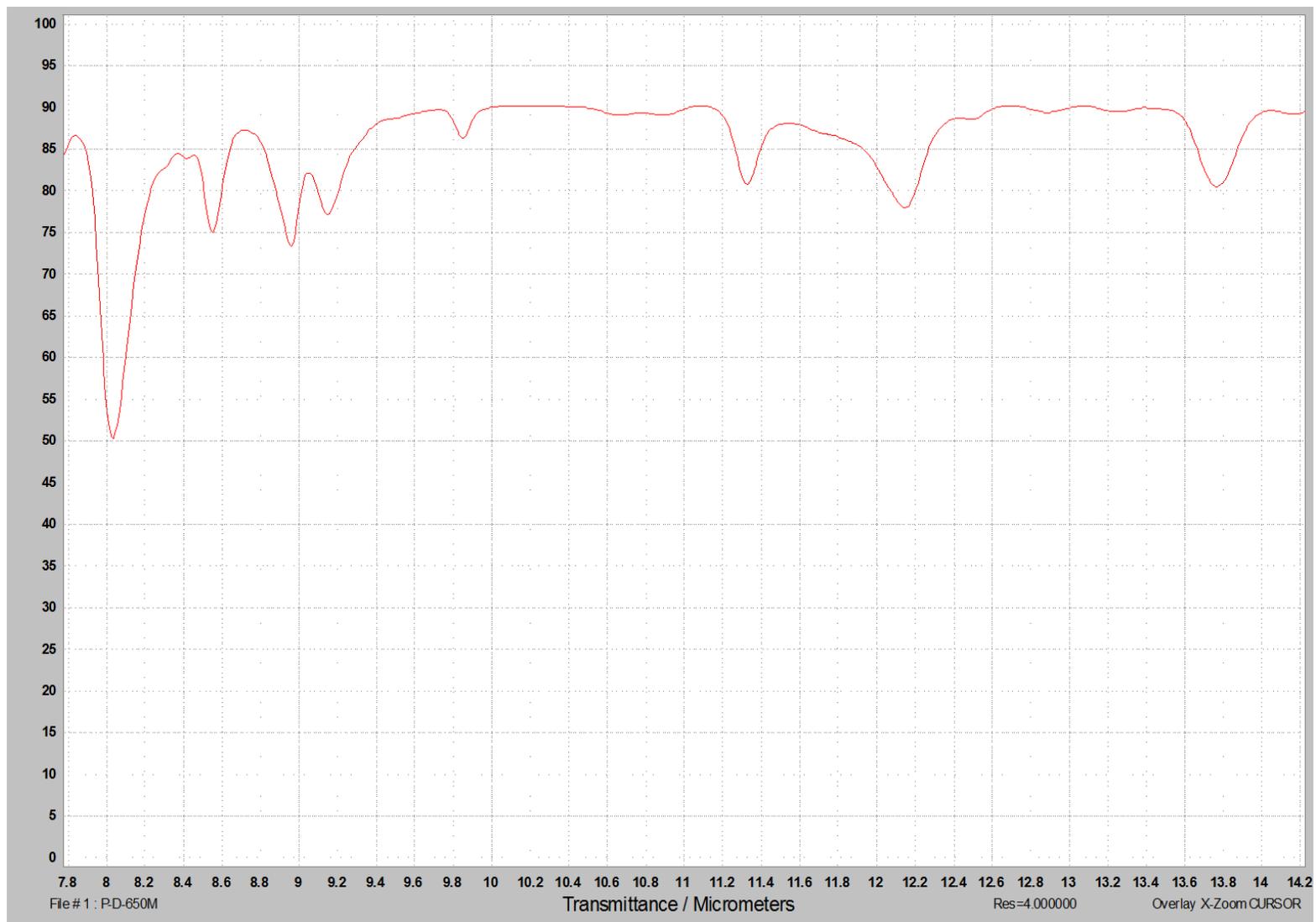


Рис. 36 Математически синтезированный ИК-спектр полиимидной пленки толщиной 650 нм с усредненной базовой линией.

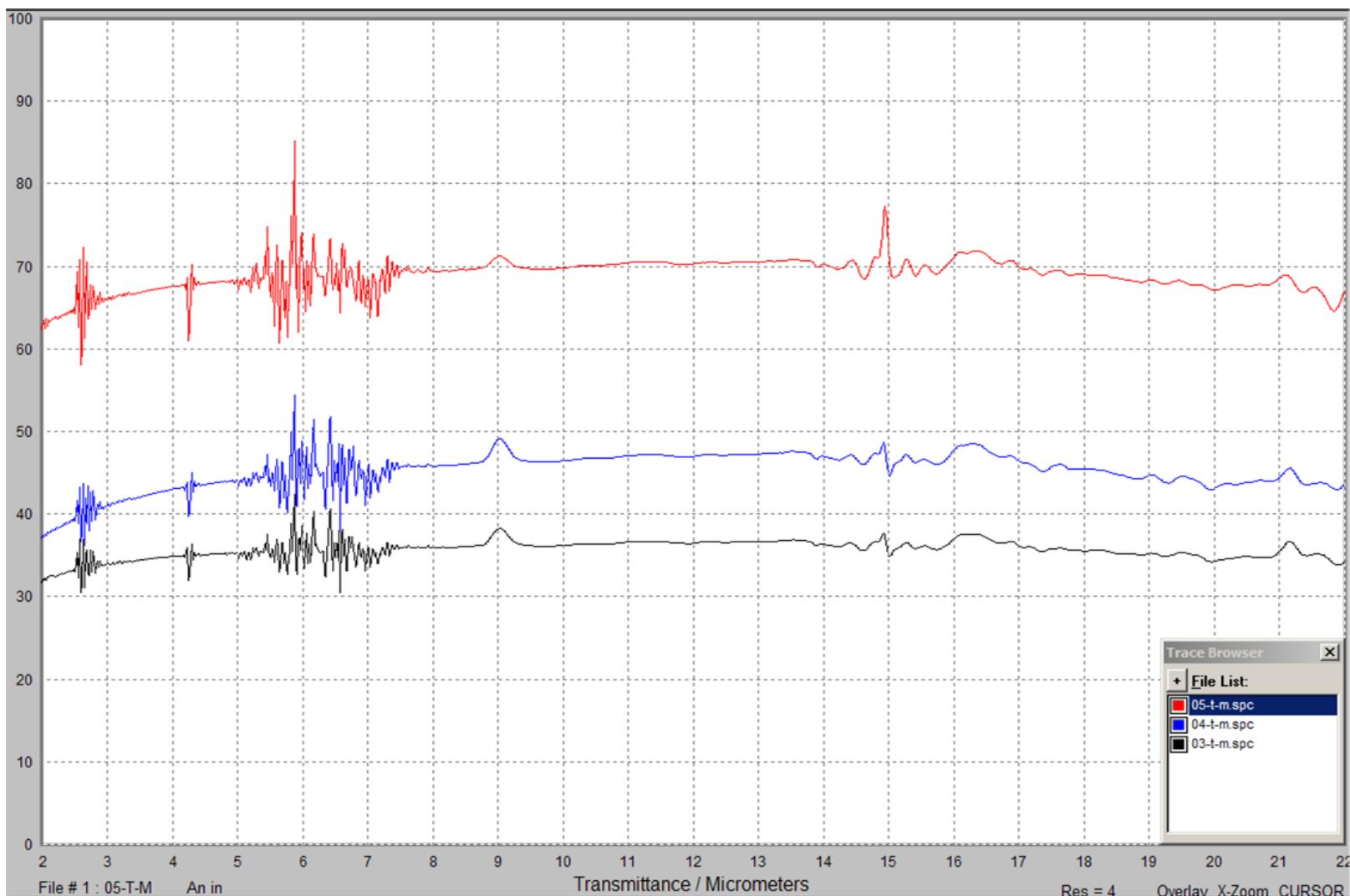


Рис. 37 Зависимости коэффициента пропускания ИК-излучения слоями NiCr от длины волны: 05 (красный) – 820 Ом/кв (128 Å); 04 (голубой) – 396 Ом/кв (265 Å); 03 (черный) – 196 Ом/кв (303 Å); ИК-Фурье спектрометр Bruker IFS-66V/S.

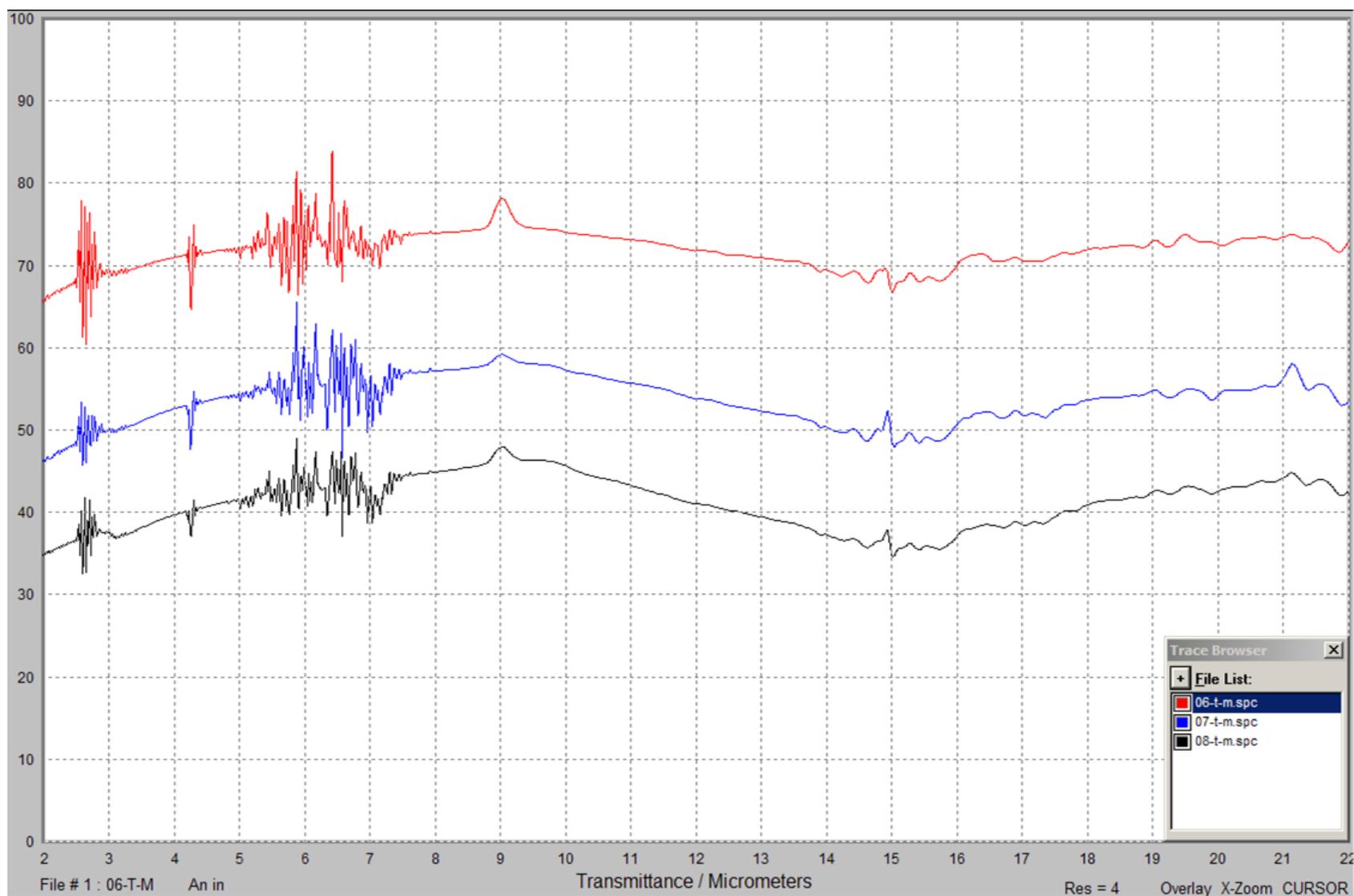


Рис. 38 Зависимости коэффициента пропускания ИК-излучения слоями W от длины волны: 06 (красный) – 209 Å; 07 (голубой) – 403 Å; 08 (черный) – 765 Å (ИК-Фурье спектрометр Bruker IFS-66V/S).

## ИК-Фурье-спектры тонкоплёночных структур металл-диэлектрик-металл и составляющих их слоёв в виде плёнки на кольце.

Измеренные спектры пропускания, отражения и вычисленные спектры поглощения для различных тонкоплёночных структур в диапазоне длин волн  $6\div 14$  мкм представлены на рис. 39, 40 и 41. В таблице 12 указаны номер, цвет линии спектра и описание соответствующих образцов.

**Таблица 12** Номер, цвет линии спектра и описание тонкоплёночных образцов в виде токоплёночных структур на кольце диаметром 18 мм, спектры которых представлены на рис. 39, 40, 41.

№ образца, цвет линии спектра	Описание	Примечания
1, красный	Сплошная полиимидная плёнка $d=0.9$ мкм	
2, зелёный светлый	Сплошная полиимидная плёнка $d=0.9$ мкм + задний нихромовый электрод 450 Ом/кв	
3, чёрный	Сплошная полиимидная плёнка $d=0.9$ мкм + задний нихромовый слой 450 Ом/кв + передний нихромовый слой 370 Ом/кв	
4, розовый	Сплошная полиимидная плёнка $d=0.9$ мкм + задний нихромовый слой 450 Ом/кв + передний нихромовый слой 370 Ом/кв + пироэлектрический слой без кристаллизации	
5, синий	Сплошная полиимидная плёнка $d=0.9$ мкм + задний нихромовый слой 450 Ом/кв + передний нихромовый слой 370 Ом/кв + пироэлектрический слой кристаллизованный	измерен отклик при ИК облучении, сигнал как в рабочих мишенях
6, зелёный темный	Сплошная полиимидная плёнка $d=0.9$ + пироэлектрический слой кристаллизованный без металлических слоёв	
8, серый	Мишень с микроотверстиями - полиимидная плёнка $d=0.9$ мкм + задний нихромовый слой 450 Ом/кв + передний нихромовый слой 370 Ом/кв + пироэлектрический слой кристаллизованный	Сильное рассеяние, спектры не информативны

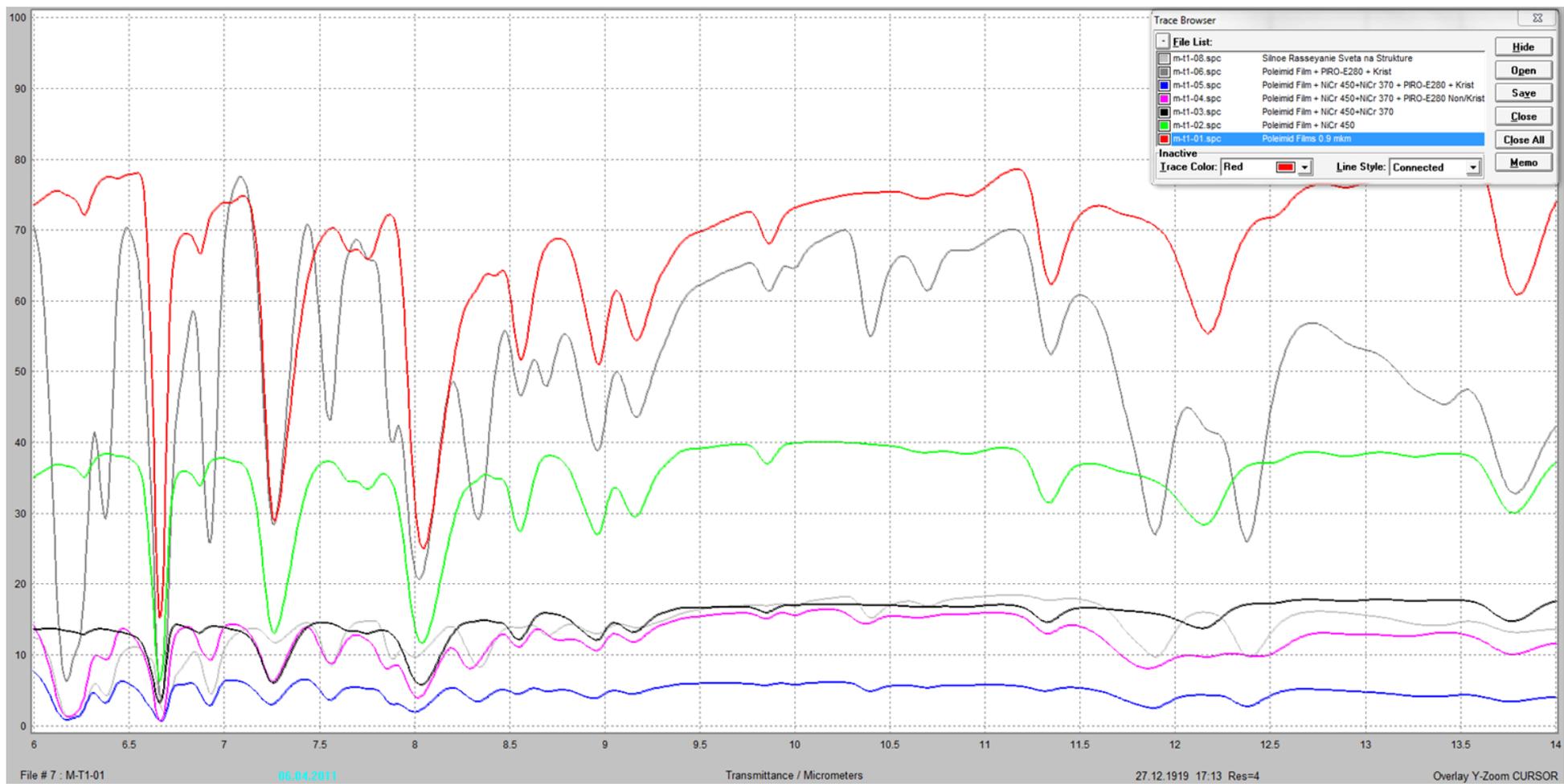


Рис. 39 Спектры пропускания ИК – излучения для угла падения  $32^\circ$  от нормали,  $T(\lambda, 32^\circ)$  (ИК-Фурье спектрометр Bruker IFS-66V/S).

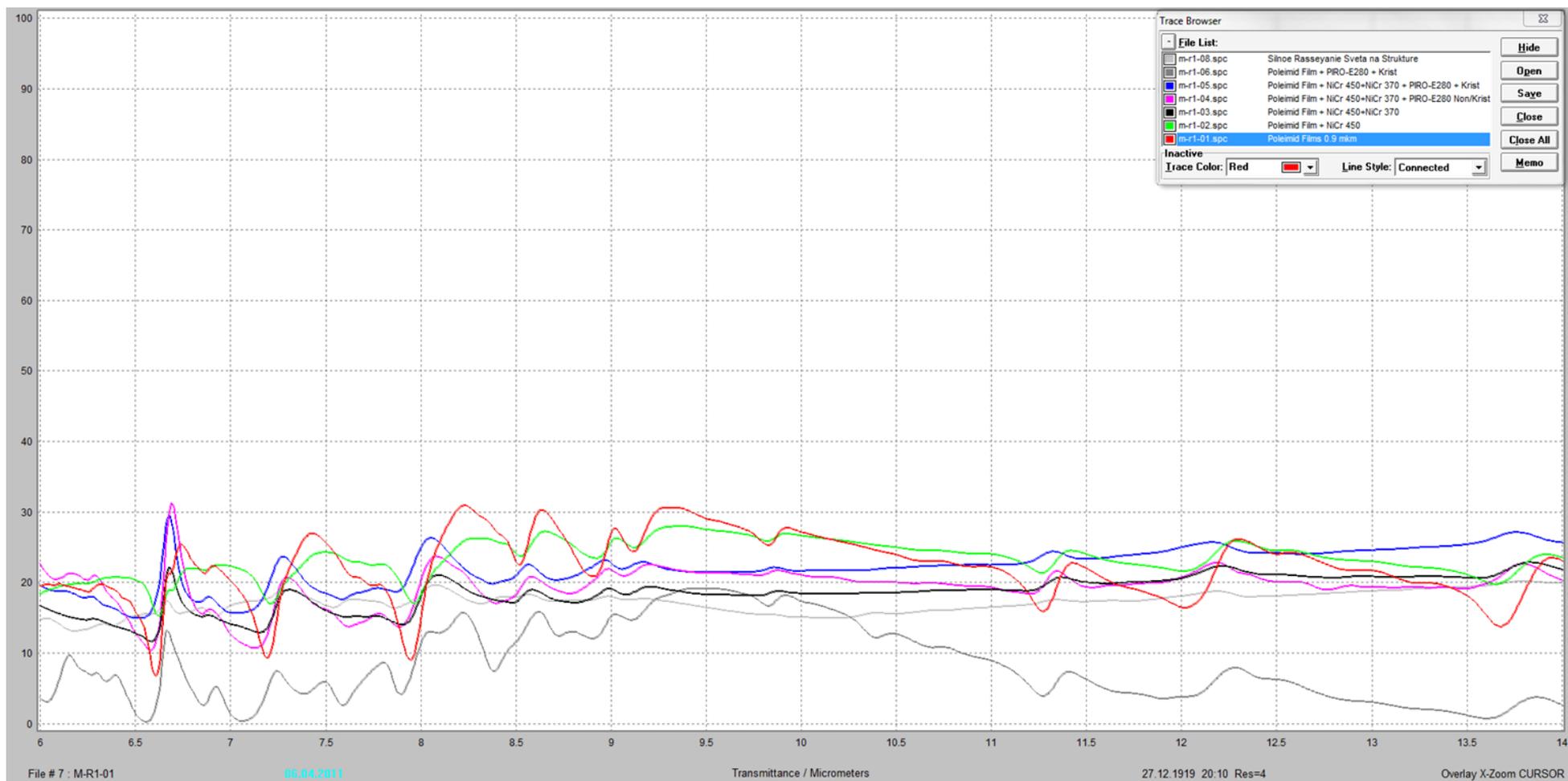


Рис. 40 Спектры отражения ИК – излучения для угла падения  $32^\circ$  от нормали,  $R(\lambda, 32^\circ)$  (ИК-Фурье спектрометр Bruker IFS-66V/S).

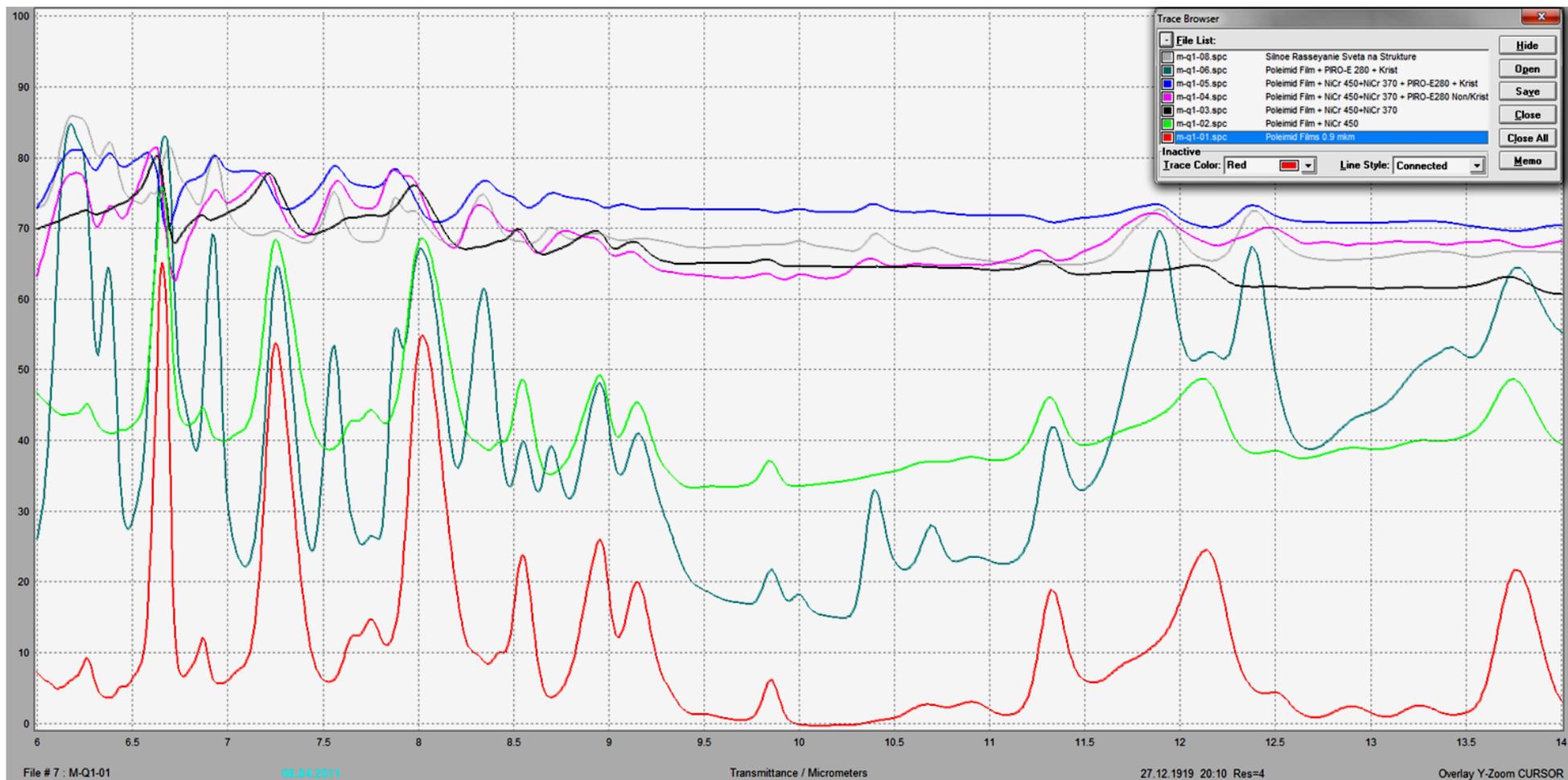


Рис. 41 Спектры поглощения ИК – излучения для угла падения  $32^\circ$  от нормали,  $\chi(\lambda, 32^\circ) = 1 - T(\lambda, 32^\circ) - R(\lambda, 32^\circ)$ .

### 3.4.4 ИК-Фурье-спектры тонких плёнок ДФТА

На рис. 42 представлены ИК-Фурье спектры пропускания в неполяризованном свете для плёнок ДФТА ( $d=1\text{мкм}$ ) сразу после термического осаждения в вакууме (кривая 1) и после кристаллизации (кривая 2). Неизменность положения основных полос поглощения для обоих образцов говорит об отсутствии изменения химической структуры в процессе кристаллизации. Интенсивные полосы поглощения в области  $1680\div 1450\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связей (-C=N-) и (-C=C-), полосы в области  $3500\div 3300\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям первичных аминов (R-NH<sub>2</sub>) (две полосы  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$ ), валентные колебания ароматического кольца дают поглощение в области  $1600\div 1440\text{ см}^{-1}$  (пульсационные колебания углеродного скелета).

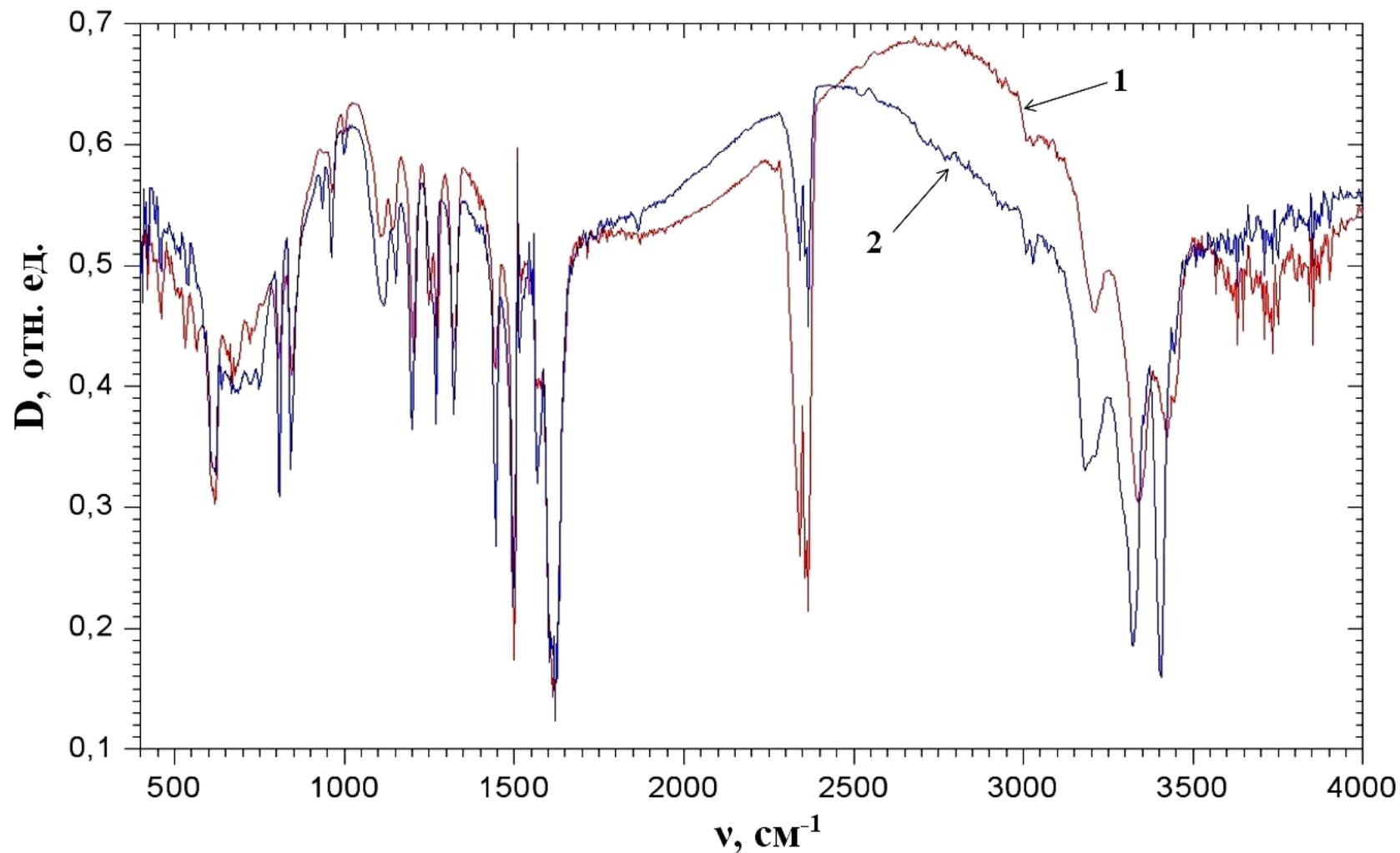


Рис. 42 ИК-Фурье спектры пропускания плёнок ДФТА в неполяризованном свете: 1- сразу после термического осаждения в вакууме; 2 - после кристаллизации. Спектры получены для плёнок ДФТА толщиной  $d \approx 1$  мкм на несущей полиимидной плёнке.

### 3.4.5 Свойства тонких плёнок нитрида кремния, изготовленных методом низкотемпературного плазменного осаждения в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР)

Субмикронные пленки нитрида кремния, изготовленные методом плазменного осаждения, используются в различных областях технологии в виду их уникальных электрических и оптических свойств. Эти пленки особо подходят для пассивации электронных поверхностных состояний в технологии высокоэффективных солнечных батарей на основе кремния, поскольку являются одновременно антиотражающим покрытием (согласно хорошо известному соотношению между коэффициентами преломления  $[n_{(H_xSi_rN_zH_y)}]^2 \approx n_{(Si)}$ ; коэффициент преломления нитрида кремния  $n \approx 2$ ).

Из-за сильного поглощения в ИК – области пленки нитрида кремния  $H_xSi_rN_zH_y$  не могут применяться в технологии изготовления пироЭОПа в качестве антиотражающего покрытия для германиевых объективов. Однако, в пироЭОПе существует несколько конструктивных узлов для использования тонких плёнок нитрида кремния:

1. Тонкие ( $d < 1000 \text{ \AA}$ ) структурированные пленки  $H_xSi_rN_zH_y$  могут быть применены в комбинации со слоем NiCr или W, в качестве элементов для поглощения ИК-излучения от объекта наблюдения, поскольку сама пленка пироэлектрика на основе ДФТА имеет очень слабые пики поглощения вблизи  $\lambda=10 \text{ мкм}$ .

2. Тонкие ( $d < 500 \text{ \AA}$ ) пленки нитрида кремния, полученные низкотемпературным методом, могут быть применены в технологии изготовления пироЭОПа в качестве защитного покрытия мишени (от пагубного влияния паров цезия на ПИ плёнку) путём нанесения на готовую ПИ плёнку на кольце.

3. В разделе 4.3.1 показана перспективность применения нитрида кремния в качестве материала для изготовления сверхтонких мембран (толщиной  $\approx 0,15 \text{ мкм}$ ) большой площади, как в качестве несущей мембраны для мишени пироЭОПа, так и для других применений.

4. В разделе 4.5 описано успешное применение плёнки нитрида кремния толщиной  $d \approx 0,15$  мкм в качестве несущей конструкции ЧЭ на микроэлектронных опорах при создании двухуровневой мишени.

Таким образом, в связи с функциональной значимостью тонких плёнок нитрида кремния при создании пироЭОПа, возникла задача изучения их свойств.

Наличие химически связанного водорода (Н-) в слое нитрида кремния, изготовленного методом плазменного осаждения в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) играет важную роль для технологии. Однако конфигурация вхождения водорода в молекулярную структуру обуславливает различные свойства диэлектрика. Наличие водорода, связанного с азотом в =NH и -NH<sub>2</sub> группах, уменьшает механические напряжения в слоях. Наличие водорода, связанного с кремнием в ≡SiH и =SiH<sub>2</sub> группах на кремниевых кластерах (например, ≡Si- $\ddot{\text{S}}\text{i}$ -Si≡), отвечает за способность к накоплению заряда в объеме слоя, оказывает влияние на количество заряда на границе раздела. В зависимости от типа и концентрации водородных связей также изменяются скорость химического травления нитрида кремния и его термостойкость. Таким образом, чрезвычайно важно осуществлять контроль атомарного состава и конфигурации вхождения водорода в молекулярную структуру  $\text{H}_x\text{Si}_r\text{N}_z\text{H}_y$ .

Для нитрида кремния была введена формула  $\text{H}_x\text{Si}_r\text{N}_z\text{H}_y$  с точки зрения различного влияния водорода  $\text{H}_x$  связанного с кремнием и водорода  $\text{H}_y$  связанного с азотом на основные свойства нитрида.

Слои нитрида кремния наносились в условиях ЭЦР плазмы (раздел 4.5.2). Условия нанесения варьировались посредством изменений температуры подложки  $\text{T}=(20\div 300)^\circ\text{C}$ , отношения потоков моносилана и азота  $\text{R}=(0,5\div 1,5)$ , общего давления  $\text{P}=(1\div 6)$  mTorr, СВЧ мощности  $\text{W}=(200\div 500)\text{Watt}$ . Метод ЭЦР-плазменного нанесения перекрывает достижения, полученные в системах с Remote Plasma Enhanced CVD ввиду низкой энергии ионов ( $\approx 20$  eV), более того, высокая плотность плазмы ( $\sim 10^{12}/\text{cm}^3$ ) обеспечивает достаточные потоки активных частиц ( $:\text{N}\cdot, :\text{N}\cdot^+$ ,

$:\text{SiH}_2$ ,  $:\text{SiH}_2^+$ ,  $:\text{Si.H}$ ,  $:\text{Si.H}^+$ ,  $:\text{Si}:$ ,  $:\text{Si}^+$ ) для нанесения низкотемпературного нитрида кремния. Возможность независимо от параметров основного разряда управлять энергией ионов, за счет приложения к подложкодержателю ВЧ-смещения (13,56 МГц), позволяет успешно применять ЭЦР-плазму для прецизионного травления и осаждения слоев при низкой температуре подложки ( $20 \div 200$  °С).

Анализ нанесенного на полимер нитрида кремния, так же как и распределение водорода между кремниевыми и азотными позициями, проводили с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Для цели ИК-анализа пленки нитрида кремния наносились на пластины из высокоомного кремния. Кремниевая пластина с нанесенным нитридом использовалась как эталон сравнения, поскольку данная процедура для кремния является хорошо отработанной [102]. Для снятия спектров использовался прибор Perkin-Elmer 1720X.

В этом случае, аналитическое выражение для коэффициента пропускания этой двухслойной структуры необходимо получать по схеме включающей три резонатора:

- 1 – между поверхностью пленки и интерфейсом.
- 2 – между интерфейсом и тыльной стороной кремниевой пластины.
- 3 – между поверхностью пленки и тыльной стороной кремниевой пластины.

Во многих работах, посвященных исследованию свойств нитрида кремния, метод ИК-Фурье спектроскопии используется как быстрый способ для оценки абсолютных атомарных концентраций. Однако, для точных вычислений атомарного состава пленок в каждом конкретном случае необходима разработка методик. В приведённых материалах была использована методика, разработана специалистами ИПТМ РАН. На рис. 43 представлен спектр поглощения пленки аморфного нитрида кремния толщиной  $1240 \text{ \AA}$  по данным ИК-Фурье спектроскопии. Для удобства представления спектр нормирован по интенсивности основного пика на единицу оптической плотности. Единице оптической плотности в основном пике  $840 \text{ см}^{-1}$  соответствует толщина пленки

нитрида кремния около  $7500 \text{ \AA}$  и 90% -е поглощение ИК-излучения в пленке.

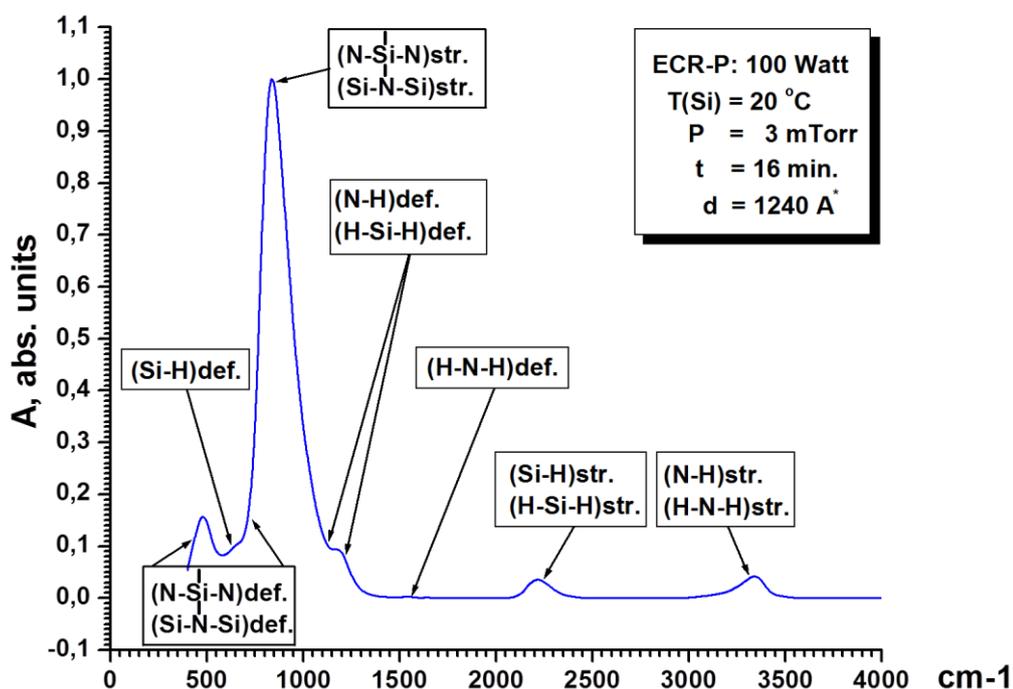


Рис. 43 Спектр поглощения плёнки нитрида кремния  $\{H_xSi_rN_zH_y\}$  по данным ИК-Фурье спектроскопии, нанесенной в условиях ЭЦР – плазмы при температуре подложки  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $(\text{Si-H}) = 8,4\%$  ,  $(\text{N-H}) = 14,4\%$ .

На рис. 43 под областью вблизи пика  $480 \text{ cm}^{-1}$  лежит полоса от симметричной моды, а под областью от  $550 \text{ cm}^{-1}$  до  $800 \text{ cm}^{-1}$  лежат две полосы от асимметричных мод деформационных колебаний (Si-N) связей. Присутствие в системе водорода химически связанного как с атомами кремния, так и азота, очевидно, приводит к расщеплению этих полос на несколько компонент, а также к изменениям их коэффициентов экстинкции и положений центров полос.

Вблизи  $675 \text{ cm}^{-1}$  лежит интенсивная полоса от деформационных колебаний (Si-H) связей. Под основным пиком  $840 \text{ cm}^{-1}$  в области от  $750 \text{ cm}^{-1}$  до  $1050 \text{ cm}^{-1}$  лежат полосы от валентных колебаний (Si-N) связей.

В области от  $950 \text{ cm}^{-1}$  до  $1250 \text{ cm}^{-1}$  лежит полоса от внеплоскостных деформационных колебаний (H-Si-H) связей, полосы от асимметричной и симметричной мод деформационных колебаний (H-Si-H) связей. Здесь же лежит полоса от деформационных колебаний (N-H) связей, полоса от

внеплоскостных деформационных колебаний (Н-Н-Н) связей и полоса от асимметричной моды деформационных колебаний (Н-Н-Н) связей.

Вблизи  $1550 \text{ см}^{-1}$  расположена слабая полоса от симметричной моды деформационных колебаний (Н-Н-Н) связей.

Под пиком вблизи  $2220 \text{ см}^{-1}$  лежат две полосы от симметричной и асимметричной мод валентных колебаний (Н-Si-Н) связей и полоса от валентных колебаний (Si-Н) связей.

Под пиком вблизи  $3340 \text{ см}^{-1}$  лежат две полосы от симметричной и асимметричной мод валентных колебаний (Н-Н-Н) связей и полоса от валентных колебаний (N-Н) связей.

Как уже упоминалось, тонкие пленки нитрида кремния ( $d < 500 \text{ \AA}$ ), полученные низкотемпературным методом, могут быть применены в качестве защитного покрытия мишени (например, от пагубного влияния паров цезия на ПИ плёнку). При этом возникает необходимость их нанесения на уже отделённую от кремниевой пластины ПИ плёнку на кольцо, что является сложной задачей в связи с трудностью обеспечения теплоотвода от тонкоплёночной основы путём её прижима к охлаждаемому подложкодержателю. Даже небольшой нагрев в процессе нанесения плёнки нитрида кремния на ПИ-слой из-за разницы коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) приводит к сморщиванию мембраны после прекращения процесса (для ПИ –  $\text{КТЛР}=20 \cdot 10^{-6} \text{ (1/К)}$ , для нитрида кремния –  $\text{КТЛР}=3,4 \cdot 10^{-6} \text{ (1/К)}$ ). Однако подбор режимов нанесения позволил свести этот эффект к минимуму.

Во всех экспериментах остаточный вакуум был не хуже  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Торр}$ . Магнитное поле в центре реактора около  $800 \text{ Г}$ . Рабочая частота магнетрона  $2,45 \text{ Гц}$ . Для улучшения теплоотвода ПИ пленки прижимали на полусферическую полированную металлическую поверхность с радиусом кривизны  $16 \text{ см}$ .

Кроме того, для исключения потока плазменного ультрафиолета (это одна из причин коробления поверхности образца - действие вакуумного ультрафиолета приводит к натягиванию ПИ плёнок и одновременно увеличивает их жесткость) параметры разряда настраивались на

поддержание конфигурации с максимальным расстоянием от подложкодержателя до зоны плазменного свечения.

Осаждение пленок низкотемпературного нитрида кремния  $H_xSi_rN_zH_y$  осуществлялось при заземленном подложкодержателе и комнатной температуре.

В результате экспериментов подобраны режимы нанесения нитрида кремния толщиной  $500\text{Å}$  на тонкую ПИ пленку на весу.

#### **ГЛАВА 4. Применение пленок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина для мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя**

##### **4.1 Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (пироЭОП), состав и принцип работы**

Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (пироЭОП) является уникальной российской разработкой и впервые принцип его работы и конструкция были описаны в [10, 103, 104]. Практические результаты появились позже [1, 4, 6].

Внешний вид действующего образца пироЭОПа в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1, сплав 29НК) с мишенью  $\text{Ø}18$  мм на основе ДФТА представлен на рис. 44.



Рис. 44 Действующий образец пироЭОПа с мишенью  $\text{Ø}18$  мм на основе ДФТА в металло-керамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1; сплав 29НК).

## Основы построения и принцип работы пироЭОПа

ПироЭОП (рис.44, 45) имеет вакуумную металлокерамическую (или металлостеклянную) оболочку с входным и выходным окнами, внутри которой располагается пироэлектрическая мишень, преобразующая ИК изображение в потенциальный рельеф, модулирующий электронный поток, и электронная линза (фокусирующий электрод).

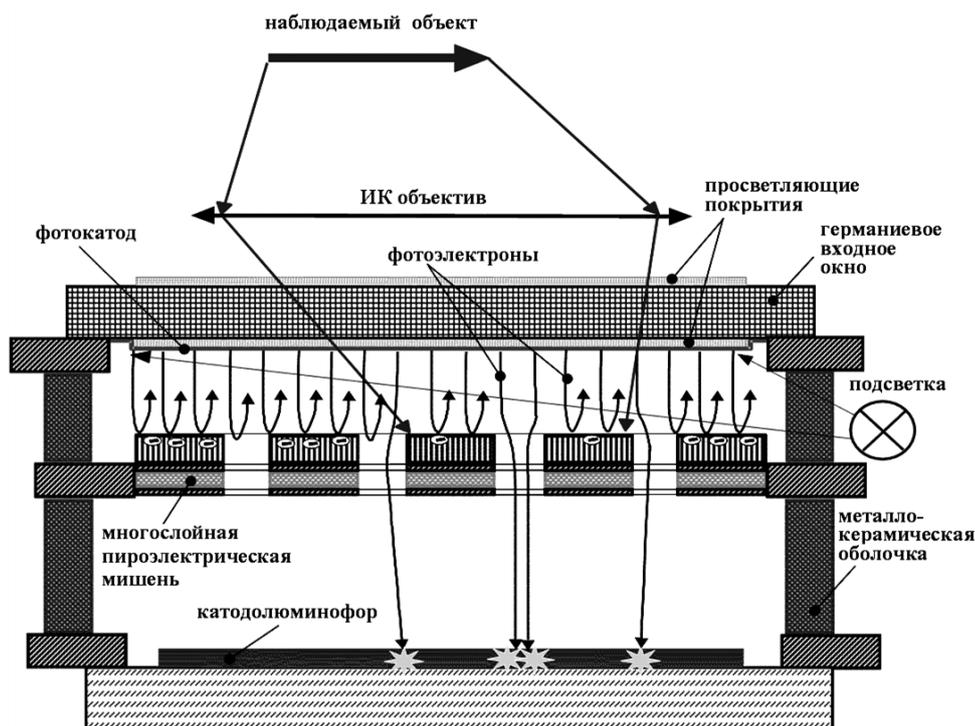


Рис. 45 Принцип работы пироЭОПа.

Для спектрального диапазона  $8 \div 14$  мкм входное окно выполнено из просветленного германия, на котором имеется вспомогательный фотокаатод, прозрачный для ИК-излучения. Фотокаатод равномерно освещается вспомогательным источником подсветки и выдает однородный поток электронов. Этот поток электронов попадает на тонкоплёночную пироэлектрическую мишень, частично осаждается на ее поверхности и частично проходит сквозь отверстия в мишени, на которую ИК объективом сфокусировано тепловое изображение наблюдаемых объектов.

Одним из основных узлов пироЭОПа является тонкоплёночная пироэлектрическая мишень. В простейшем случае пироэлектрическая мишень состоит из пленки органического пироэлектрика ДФТА, расположенной со стороны потока электронов, несущей ПИ пленки и двух

металлических пленок. Суммарная толщина тонкопленочной структуры около 2 мкм. В пленочной мишени имеются сквозные отверстия с минимальным размером около 2 мкм (рис. 46). В эти отверстия проходят электроны, образующие сигнал. Кроме того, благодаря щелевидным отверстиям происходит разделение структуры на чувствительные элементы (ЧЭ) и уменьшение тепловых связей между ними.

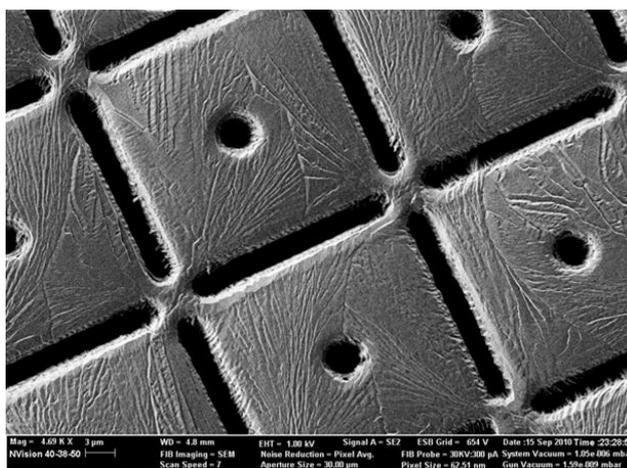


Рис. 46 Микрофотография поверхности слоя ДФТА одного из вариантов пироэлектрической мишени, полученная с помощью РЭМ (Carl Zeiss Nvision 40, ув. 4690)

За пироэлектрической мишенью следует электронная линза, которая фокусирует ускоренный электронный поток, прошедший через отверстия в мишени, на катодолуминесцентный экран, расположенный на стеклянном выходном окне (напряжение фокусировки – около 2 кВ). Ускорение потока электронов достигается за счёт подачи на анод напряжения порядка 8 кВ.

Электроны осаждаются на поверхности мишени до тех пор, пока поверхность мишени приобретет отрицательный потенциал, отталкивающий следующие электроны. Этот потенциал определяется начальной скоростью фотоэлектронов и его величина около - 0,5 В (относительно фотокатода). Для того, чтобы сквозь отверстия в мишени проходили фотоэлектроны, образующие полезный сигнал, на металлическую пленку, являющуюся сплошным электродом, подается положительный потенциал такой величины, чтобы количество прошедших электронов было достаточным для получения изображения. Этот

потенциал равен приблизительно +4 В. Таким образом, количество электронов, прошедших сквозь отверстия в мишени, зависит от потенциала поверхности пироэлектрика и потенциала металлического пленочного электрода.

Если на мишень спроектировать ИК изображение, она нагреется. Возникшее на ней распределение температуры точно повторит ИК изображение. Известно, что нагрев пироэлектрика вызывает первичный пироэффект, обусловленный температурным разупорядочением диполей, снижающим величину спонтанной поляризации и вторичный пироэффект, обусловленный термическим расширением кристаллической структуры и дополнительным изменением спонтанной поляризации [79]. Это приводит к появлению пироэлектрического заряда на поверхности пироэлектрика и к соответствующему изменению электрического потенциала на поверхности мишени. Пространственное распределение потока электронов, прошедшего сквозь отверстия в мишени, точно повторяет распределение потенциала (или пироэлектрического заряда), и, в конечном счете, распределение ИК-излучения в наблюдаемом пространстве. Далее электронный поток, прошедший сквозь отверстия в мишени, ускоряется и фокусируется электронной линзой на катодолюминесцентный экран, который располагается на выходном окне. На катодолюминофоре формируется видимое изображение. Его излучение наблюдается непосредственно через окуляр или переносится специальным объективом (или с помощью волоконно-оптической пластины) на многоэлементный приёмник видимого изображения (ПЗС или КМОП матрицу), которая преобразует его в видеосигнал. Чувствительность и разрешающая способность пироЭОПа определяются его мишенью. В настоящей работе впервые разработана технология тонкопленочной мишени диаметром до 50 мм с минимальной теплоемкостью и сквозными отверстиями микронного размера (рис. 47).

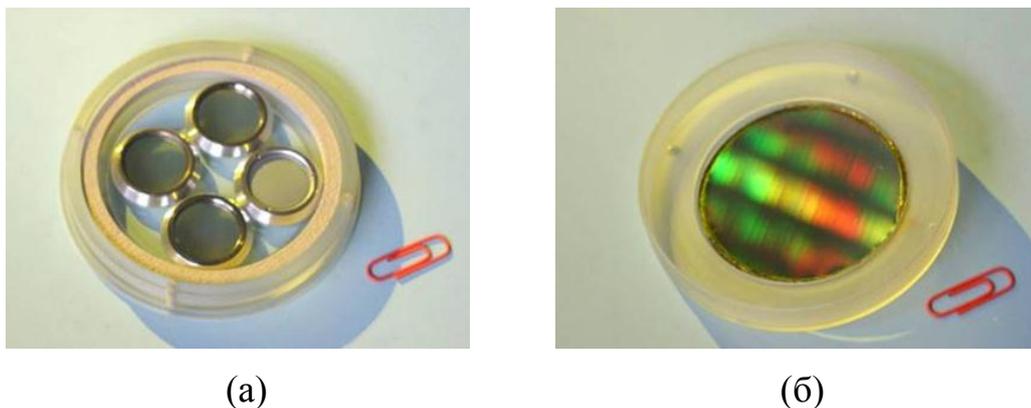


Рис. 47 Мишени  $\varnothing$  18 мм (а); экспериментальная мишень  $\varnothing$  50 мм (б).

Сквозные щелевидные отверстия препятствуют перетеканию тепла от одного ЧЭ мишени к другому. Для плоской конструкции мишени минимальный размер ЧЭ 16x16 мкм, ширина отверстий менее 2 мкм и ширина перемычек между пикселями менее 1 мкм. Принцип считывания сигнала в пироЭОПе предполагает отсутствие пропускания тока через ЧЭ и выгодно отличается от микроболометрической и пироэлектрической матриц, в которых нагреваемые излучением ЧЭ, неизбежно должны контактировать с шинами, считывающими сигнал, что создает тепловые мосты и создаёт дополнительный разогрев ЧЭ.

Конструкция мишени содержит следующие составные части:

1. Несущая плёнка и матрица разделённых чувствительных элементов (ЧЭ) на ней.

Основное назначение – обеспечение эффективного поглощения ИК излучения и тепловое разделение соседних элементов за счёт тепловой развязки. Конструкцию этой части мишени можно оптимизировать для работы прибора в нужном диапазоне длин волн, например  $8\div 14$  мкм или  $3\div 5$  мкм, применив при этом соответствующее входное окно.

2. Пироэлектрический слой. Его назначение - как можно более эффективное преобразование поглощенного структурой тепла в поверхностный электрический потенциал. Существует определённый выбор тонкоплёночных пироэлектрических материалов (таблица 3), но их выбор сужается при составлении технологического маршрута.

Сами пироэлектрики неселективны к спектральному составу регистрируемого излучения, а также реагируют только на изменение

температуры, т.е. отклик носит дифференциальный характер, в отличие от других тепловых преобразователей (боллометрических, термопарных, и др.). В этом заключается основное преимущество пироприемников при конструировании систем, работающих в условиях большого фонового излучения.

3. В отличие от известных фоточувствительных структур пироэлектрическая мишень должна иметь систему сквозных отверстий для прохождения электронов. Необходимо согласовать их размер и конфигурацию с механическими свойствами всей структуры в целом и технологией формирования пироэлектрика.

ПироЭОП имеет следующие преимущества: 1) не требует охлаждения; 2) охватывает наиболее важные диапазоны длин волн  $8\div 14$  мкм или  $3\div 5$  мкм; 3) мишень пироЭОПа сразу формирует двумерное изображение; 4) время готовности устройства – доли секунды; 5) принцип действия обеспечивает механизм малошумящего считывания сигнала без применения мультиплексора; 6) тонкопленочная мишень пироЭОПа обеспечивает низкую теплоемкость, высокое быстродействие и может быть изготовлена диаметром до 50 мм (размер ЧЭ 20 мкм), что позволяет достичь рекордной разрешающей способности.

#### **4.2 Основные узлы пироЭОПа на основе ДФТА и основы технологии их изготовления**

На рис. 48 представлена общая конструкция пироЭОПа в металлокерамическом корпусе с герметизацией путём индиевой запрессовки. Эта конструкция содержит основные узлы, схожие по назначению с известными электронно-оптическими преобразователями (ЭОПами) для видимого и ближнего ИК диапазона длин волн. Другое название ЭОПа – усилитель света (electron-optical image intensifier), говорит о том, что этот прибор усиливает отраженный от объекта свет. Использование нового принципа преобразования ИК-излучения в видимое за счёт введения тонкопленочной пироэлектрической мишени, сделало пироЭОП пассивным прибором, способным визуализировать собственное

тепловое излучение объектов в диапазоне  $\lambda=8\div 14$  мкм. Кратко рассмотрим особенности конструкции узлов пироЭОПа с диаметром мишени 18 мм.

### Входное германиевое окно для ИК диапазона $8\div 14$ мкм

Входное окно изготовленного пироЭОПа содержит оптически полированный Ge диск диаметром 26 мм и толщиной 2 мм, приклеенное к нему сапфировое кольцо, прозрачное для обеспечения вспомогательной подсветки фотокатода, коваровую манжету с приваренным к ней «ножом» для индиевой герметизации и фотокатода, который формируется на поверхности Ge диска в условиях сверхвысокого вакуума. После изготовления заготовки окна проводилось нанесение просветляющего слоя в виде алмазоподобного покрытия, толщиной в соответствии с условиями (25, 26).

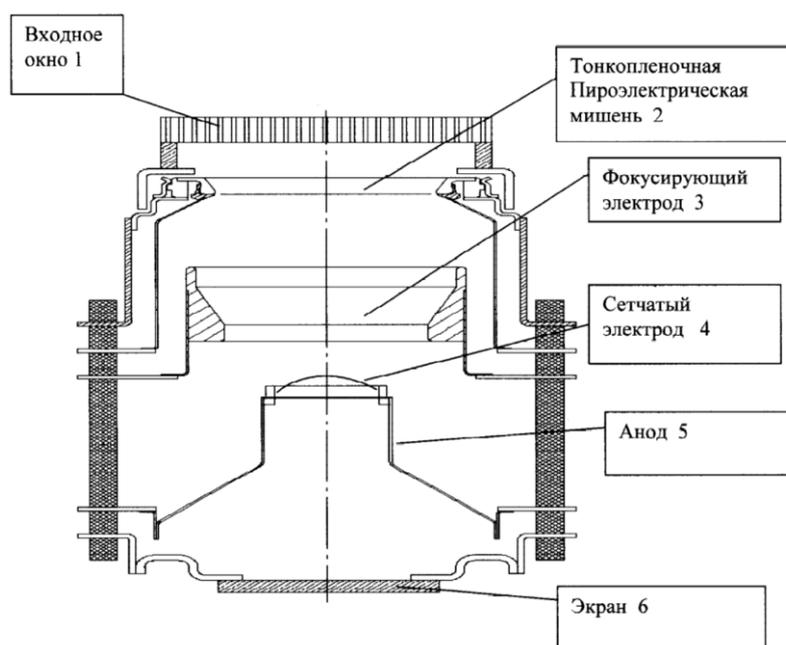


Рис. 48 общая конструкция пироЭОПа в металлокерамическом корпусе с герметизацией путём индиевой запрессовки

В данной работе хорошо зарекомендовал себя метод реактивного ионно-лучевого синтеза (РИЛС) тонких плёнок непосредственно из пучков ионов химических веществ сложного состава, подробно описанный в [105]. После оптимизации толщина просветляющего алмазоподобного покрытия для Ge окна составила 1,1 мкм. На рис. 49 приведены спектры для двух

просветленных в диапазоне  $\lambda=8\div 14$  мкм пластин Ge с учётом оптимизации толщины просветляющего покрытия.

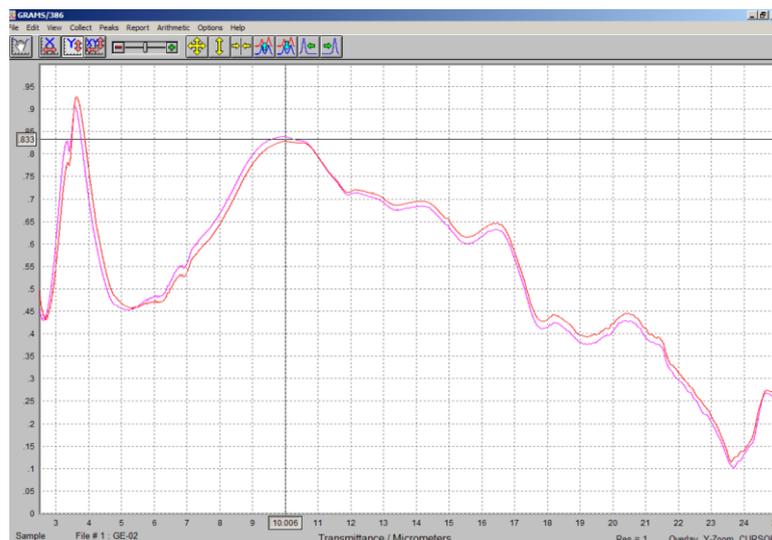


Рис. 49 ИК-спектры пропускания германиевого входного окна с двухсторонним просветлением алмазоподобным покрытием ( $d=1,1$  мкм) для двух образцов (максимум пропускания соответствует  $\lambda=10$  мкм).

Важной составляющей результирующих параметров пироЭОПа являлись свойства и характеристики сурьмяно-цезиевого фотокатода, такие как достижение максимальной фотоэмиссии, минимальный разброс фотоэлектронов по энергиям, технологичность изготовления и стабильность при эксплуатации.

При выборе источника подсветки фотокатода учитывались распределение фотоэлектронов, эмитированных сурьмяно-цезиевым фотокатодом по энергиям и спектральная чувствительность данного фотокатода. Максимальная чувствительность полупрозрачных сурьмяно-цезиевых фотокатодов составляет примерно 100-110 мкА/лм, в максимуме квантовый выход достигает  $0,25\div 0,3$  электрон/квант [106].

### Металлокерамический корпус и люминесцентный экран

Как видно из рис. 48 металлокерамический корпус включает в себя комплект кольцевых керамических (вакуум-плотная  $Al_2O_3$ -керамика ВК94-1) и коваровых деталей (сплав 29НК), соединённых вакуумноплотной пайкой. Кольцевые коваровые детали обеспечивают крепление и электрический контакт основных функциональных узлов пироЭОПа, таких

как входное окно, фокусирующий электрод, сетчатый электрод, анод и люминесцентный экран. Применение керамических деталей в вакуумной технике обусловлено их повышенной механической прочностью, наилучшими электрическими свойствами, а также благодаря возможности изготовления деталей в точном соответствии с необходимыми размерами, отработанностью технологии металлизации и вакуумно-плотной пайки. В общей сложности, без учёта входного окна, металлокерамический корпус разработанного опытного образца пироЭОПа собирался из 14 металлических и 6 керамических кольцевых деталей из вакуумно-плотной корундовой керамики.

Люминесцентный экран зелёного свечения, использованный в пироЭОПе, технологически сложный в изготовлении, по своей конструкции аналогичен используемым в ЭОПах видимого диапазона. Основное требование – отсутствие дефектов и высокая разрешающая способность, неограничивающая выходные параметры прибора. Изготовление производилось методом катодореза с использованием люминофоров на основе оксисульфидов иттрия.

#### **4.3 Многослойная тонкоплёночная пироэлектрическая мишень, варианты конструкции и методы изготовления**

##### **4.3.1 Несущая плёнка на металлическом кольце**

Несущая плёнка является тонкоплёночной основой конструкции мишени, с которой начинается процесс её изготовления. Основные требования, которым должна удовлетворять несущая плёнка мишени:

- 1) механическая прочность для плёнок толщиной не более 1 мкм;
- 2) стойкость в условиях проведения процессов фотолитографии и жидкого кислотного травления на кремниевой пластине;
- 3) возможность отделения плёнки на металлическом кольце в натянутом состоянии от кремниевой пластины путём травления «жертвенного» слоя;
- 4) химическая инертность в условиях сверхвысокого вакуума по отношению к фотокатоду;

- 5) стойкость в условиях вакуумного осаждения металлических слоёв и формирования пироэлектрического слоя, в том числе термостойкость;
- 6) химическая стойкость к растворителям в процессе кристаллизации пироэлектрика;
- 7) низкая теплоёмкость;
- 8) низкая теплопроводность, особенно в направлении вдоль слоя.

Перечисленные свойства исследовались в процессе выбора материала и отработки технологии изготовления несущей плёнки мишени пироЭОПа. Проведённые исследования показали, что наиболее оптимальным материалом для изготовления термостойкой несущей плёнки является полиамидный лак электроизоляционный АД-9103 ИС (ТУ 6-19-247-84), широко используемый в кремниевой микроэлектронике и MEMS-технологиях. Его особенностью является двухстадийная процедура изготовления тонких полимерных плёнок - нанесение полиамидного лака на поверхность методом центрифугирования и последующая термообработка с целью дегидратации.

Основой полиимидного лака АД-9103 ИС, используемого для изготовления слоёв термостойкой изоляции, для пассивации поверхности в микроэлектронике, а также в качестве конструкционных материалов и жертвенных слоёв в MEMS-технологиях, является соединение PMDA-ODA (Pyromellitic Dianhydride – Oxidianiline), уже давно применяемое для изготовления плёнок Kapton (США) и ПМ (СССР) [107]. Его особенностью является двухстадийная процедура изготовления тонких плёнок - нанесение полиамидного лака на поверхность и последующая имидизация путём термообработки. Химическая схема данной реакции представлена на рис. 50 [107, 108].

При изготовлении несущей плёнки мишени использовался жидкий полиамидный лак электроизоляционный АД-9103 ИС (ТУ 6-19-247-84, 13-20% - раствор полипиромеллитокислоты в N,N – диметилформамиде), либо зарубежный аналог, из которого делают тонкие плёнки для микроэлектроники путём нанесения на кремниевые пластины методом центрифугирования (например, PI2545 или PI5878G фирмы HD

Microsystems). Кроме того, для упрощения проведения процессов фотолитографии, за рубежом созданы фоточувствительные полиимиды (photosensitive polyimide [PSPI]), как, например, серии HD-4000 фирмы HD Microsystems (совместное предприятие DuPont и Hitachi Chemical). Для ПИ плёнок типа Kapton фирмы DuPont (США) в проспекте указан диапазон температур эксплуатации от  $-269^{\circ}\text{C}$  до  $+400^{\circ}\text{C}$ .

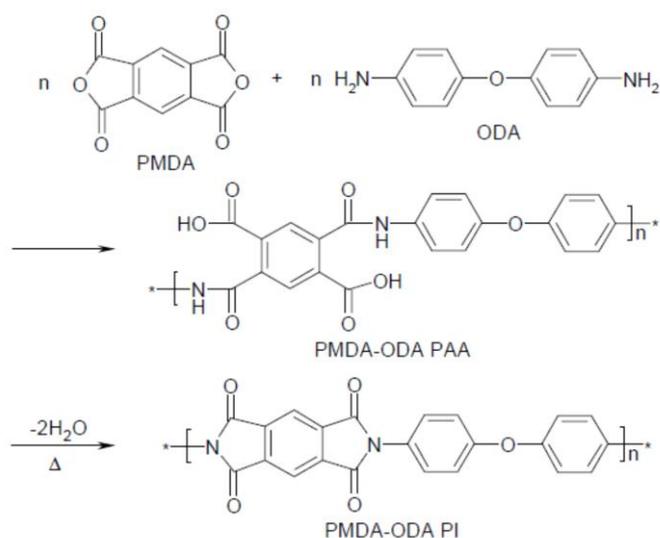


Рис. 50 Химическая схема двухстадийной процедуры изготовления тонких плёнок полиимида PMDA-ODA [88].

Конкретно для лака PI2545 в описании продукта указаны следующие параметры для имидизированных плёнок:

прочность на разрыв – 260 МПа;

относительное удлинение при разрыве – 100%;

отн. диэлектрическая проницаемость вдоль слоя (при 1 кГц) – 3,5;

отн. диэлектрическая проницаемость поперёк слоя (при 1 кГц) – 3,3;

коэффициент теплового расширения (для плёнки  $d=1$  мкм) -  $13 \cdot 10^{-6}$ ;

температура стеклования -  $>400^{\circ}\text{C}$ ;

температура деструкции -  $580^{\circ}\text{C}$ ;

коэффициент преломления – 1,78.

В рамках работы над мишенью пироЭОПа был разработан технологический маршрут изготовления тонких ПИ плёнок в диапазоне толщин от 0,5 до 1,5 мкм на кремниевых пластинах  $\varnothing 75$  и  $\varnothing 100$  мм. Данные пленки получали методом центрифугирования растворов АД-

9103ИС различной концентрации в диметилформамиде при скоростях вращения 1000÷3000 об/мин.

Нанесённые слои подвергали двухстадийной термоимидазации: сушке при температуре 100÷190°C и окончательной имидазации при температуре 280÷380°C в потоке N<sub>2</sub>.

Внешний вид ПИ плёнок толщиной около 0,7 мкм показан на рис. 51. Были изготовлены свободные ПИ плёнки диаметром до 50 мм и толщиной менее 1 мкм с системой сквозных микроотверстий (рис. 47).



а)



б)

Рис. 51 Внешний вид свободной ПИ плёнки толщиной 0,7 мкм, приклеенной на металлическом кольце Ø 18 мм: а) равномерно натянутая, б) повреждённая.

Особое значение при создании фоточувствительной мишени имели тепловые свойства плёнок несущей мембраны. Для плёнок Kapton ранее указывались следующие параметры [107]:

теплоёмкость –  $1,1 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К);

теплопроводность – 0,15 Вт/(м·К).

Однако следует учесть, что данные параметры указаны для толстых плёнок толщиной 25 мкм, изготовленных не центрифугированием, а методом поликонденсации. Поиск данных для тонких плёнок, изготовленных методом центрифугирования, показал наличие значительной анизотропии теплопроводности вдоль и поперёк слоя [109]. В данной работе приводятся измеренные данные по теплопроводности ПИ плёнок, изготовленных методом центрифугирования толщиной от 0,5 до 2,5 мкм:

вдоль слоя – от 1,2 до 1,7 Вт/(м·К), в зависимости от толщины;

поперёк слоя – около 0,2 Вт/(м·К).

Таким образом, теплопроводность вдоль слоя более чем в 6 раз превышает теплопроводность поперёк слоя и данные, приведённые выше, для плёнок, изготовленных методом поликонденсации (возможно, что теплопроводность, указанную в [107] измеряли поперёк слоя). Объяснить это можно частичным выстраиванием молекулярных цепочек в процессе центрифугирования. Это важное обстоятельство необходимо учитывать при проведении расчетов и оптимизации конструкции ЧЭ, несущей основой которого является тонкая ПИ плёнка, изготовленная методом центрифугирования.

Основными трудностями при изготовлении ПИ плёнок методом центрифугирования являлись трудоёмкость получения плёнок заданной толщины путем подбора вязкости лака и скорости вращения центрифуги с учётом термоусадки, а также малый срок хранения (в течение 2-х месяцев со дня изготовления) исходного лака при соблюдении условий транспортирования и хранения. Для лака PI2545 указан срок хранения при комнатной температуре – 2 недели, при  $T = -18^{\circ}\text{C}$  – более 1 года.

Также была проведена работа по поиску альтернативных материалов для изготовления несущей плёнки мишени, основной целью которой было снижение теплопроводности вдоль слоя по сравнению с ПИ плёнками. В частности, были проведены эксперименты с плёнками полипараксилилена (известен также как парилен) толщиной 1 мкм и 2 мкм, получаемые методом вакуум-пиролитической полимеризации, которые наносили на кремниевые пластины  $\varnothing 100$  мм.

Покрyтия, получаемые вакуумным осаждением, имеют существенное отличие по структуре и свойствам от покрытий, формируемых из жидких сред. Процесс осуществляется в вакууме следующим образом [110]:

1. Создание вакуума в замкнутой системе сублиматор – пиролизатор – камера осаждения.

2. Возгонка димера (ди-*n*-ксилилена или его замещенных) при температуре  $100 \div 150^{\circ}\text{C}$ .

3. Пиролиз паров димера при температуре  $650 \div 680^\circ\text{C}$ .

4. Осаждение (адсорбция) реакционного мономера п-ксилилена на подложках (изделиях) с последующей полимеризацией и кристаллизацией покрытия.

Схема процесса показана на рис. 52.

Важными свойствами полипараксилилена являются химическая инертность, отсутствие примесей, низкая влагопроницаемость, высокая адгезия, рабочий диапазон температур от  $-100$  до  $+150^\circ\text{C}$  на воздухе и до  $+400^\circ\text{C}$  при отсутствии кислорода, толщина покрытия точно контролируется при его нанесении.

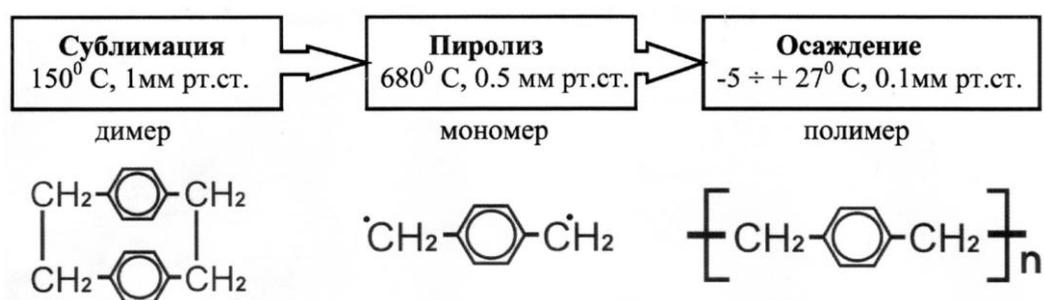


Рис. 52 Схема процесса нанесения плёнок полипараксилилена.

Известны следующие, интересующие нас, свойства плёнок полипараксилилена [111]:

прочность на разрыв – 35 - 60 МПа;

относительное удлинение при разрыве – от 30 до 200%;

относительная диэлектрическая проницаемость (при 1 кГц) – 2,65;

коэффициент теплового расширения –  $69 \cdot 10^{-6}$ ;

температура плавления кристаллической фазы -  $400^\circ\text{C}$ ;

плотность -  $1,11 \text{ г/см}^3$ ;

коэффициент преломления – 1,661;

теплопроводность –  $0,12 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

Были изготовлены две партии пластин со слоями полипараксилилена толщиной 1 мкм и 2 мкм. Данные образцы прошли все стадии нанесения металлических слоёв и фотолитографии до момента отделения приклеенных колец от кремниевой подложки, но в процессе отделения

путём жидкого химического травления жертвенного подслоя, мембраны полипараксилилена как толщиной 1 мкм, так и 2 мкм – разрушились. Это можно объяснить недостаточной механической прочностью по сравнению с ПИ плёнками, однако продолжение данных работ, возможно, приведёт к положительному результату.

Также были опробованы мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТ или лавсан) толщиной 2 мкм. ПЭТ - синтетический линейный термопластичный полимер, является продуктом поликонденсации терефталевой кислоты (ОН)-(СО)-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-(СО)-(ОН) и моноэтиленгликоля (ОН)-С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>-(ОН). В процессе поликонденсации образуется линейная молекула полиэтилентерефталата [-О-(СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-О-(СО)-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-(СО)-] <sub>n</sub> и вода. Плёнки ПЭТ изготавливаются толщиной до 1 мкм и имеют следующие основные свойства:

- Теплопроводность: 0,14 Вт/(м·К);
- диэлектрическая постоянная (при 23 °С и 1 кГц): 3,25;
- относительное удлинение при разрыве: 12-55%;
- температура плавления: 250÷265 °С;
- температура разложения: 350 °С;
- показатель преломления аморфного ПЭТ: 1,576;
- показатель преломления кристаллического ПЭТ: 1,640;
- прочность на разрыв: 172 МПа;
- морозостойкость: до -60 °С.

ПЭТ обладает высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, солям, спиртам, парафинам, минеральным маслам, бензину, жирам, эфиру. Имеет повышенную устойчивость к действию водяного пара. В то же время ПЭТ растворим в ацетоне, бензоле, толуоле, этилацетате, четыреххлористом углероде, хлороформе, метиленхлориде, метилэтилкетоне.

Была изготовлена партия образцов сплошных мембран ПЭТ (d=2 мкм) на металлическом кольце диаметром 20 мм. Далее проведены процессы напыления слоёв нихрома и ДФТА, проведена кристаллизация ДФТА. В результате получены образцы с ярко выраженными сферолитами

и пирочувствительностью, однако, доступных способов закрепления плёнки ПЭТ на кремниевой пластине для проведения процессов фотолитографии найдено не было.

Ещё одним из опробованных вариантов несущей плёнки является плёнка нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , изготовленного методом низкотемпературного плазмохимического осаждения (plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)). Одним из основных ограничений при использовании плёнки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  считалась её высокая теплопроводность, однако, для тонких плёнок, изготовленных методом PECVD, значение теплопроводности оказалось равным 1,18 Вт/(м·К) [112], по другим источникам она может достигать 4,5 Вт/(м·К) [113]. В результате проведённых экспериментов путем вытравливания жертвенного ПИ слоя в кислородной плазме были изготовлены свободные плёнки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной до 0,2 мкм на металлическом кольце Ø18 мм. Несмотря на малую механическую прочность, мишени с несущей плёнкой на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,2 мкм были доведены до вакуумного испытательного стенда и на них было получено ИК изображение. На рис. 53 представлены микрофотографии, полученные с помощью РЭМ, фрагментов снятых на кольца Ø18 мм свободных плёнок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,2 мкм после проведения фотолитографии и травления отверстий. На правой картинке – четырёхугольный фрагмент ЧЭ размером 26 мкм на повреждённой плёнке.

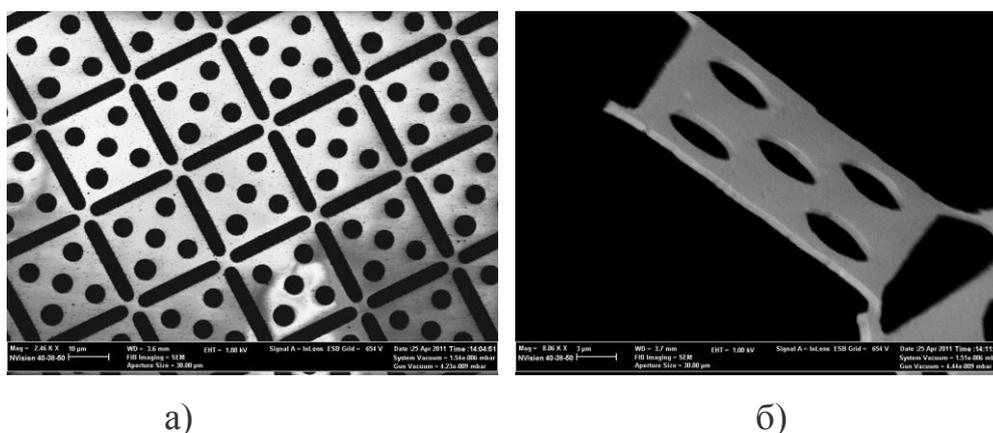


Рис. 53 Микрофотографии фрагментов снятых на кольца Ø18 мм свободных плёнок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,2 мкм после проведения

фотолитографии и травления отверстий; шаг структуры - 26 мкм; РЭМ Carl Zeiss Nvision 40, ув. 2460 (а), 8060 (б).

Таким образом, показана возможность использования плёнок  $S_3N_4$ , полученных методом PECVD, в качестве материала для изготовления несущей основы мишени пироЭОПа, а также сверхтонких мембран большой площади с микроотверстиями для других возможных применений.

#### **4.3.2 Технологические приёмы изготовления мишени**

Основные технологические операции при изготовлении одного из вариантов заготовки плоской мишени до стадии формирования пироэлектрического слоя и металлического электрода представлены в таблице 13. Из таблицы видно, что все операции вписываются в стандартные операции технологии кремниевой микроэлектроники.

В данном маршруте предполагается изготовление мишени прямоугольной конструкции (рис. 54), с размером ЧЭ 18 мкм.

Для создания структуры мишени была разработана технология фотолитографии с самосовмещением, использованием двух фотошаблонов, согласно рис. 54 (размеры указаны в мкм), вспомогательного Al слоя и NiCr поглощающими излучение островками.

При использовании данного маршрута сначала на сформированный ПИ слой напыляется слой NiCr и проводится первая контактная фотолитография (1 КФЛ – ФШ №1) в виде крестов по слою нихрома с использованием жидкостного химического травления (ЖХТ) до слоя ПИ. Затем напыляется вспомогательный слой алюминия и проводится вторая контактная фотолитография (2 КФЛ – ФШ №2) сквозных прямоугольных отверстий с использованием ЖХТ Al и NiCr до слоя ПИ. Далее используется плазмохимическое травление (ПХТ) сквозных отверстий в слое ПИ (в кислородной плазме) и затем снятие вспомогательного слоя Al путем ЖХТ. Таким образом, формируется двухслойная структура с системой сквозных отверстий, в которой тепловые связи соседних прямоугольных ЧЭ представляют собой ПИ перемычки, слабо проводящие тепло. Типичный вид поверхности мишени до нанесения слоя ДФТА,

изготовленной по маршруту, описанному в таблице 13, представлен на рис. 55 (получен с помощью РЭМ JEOL).

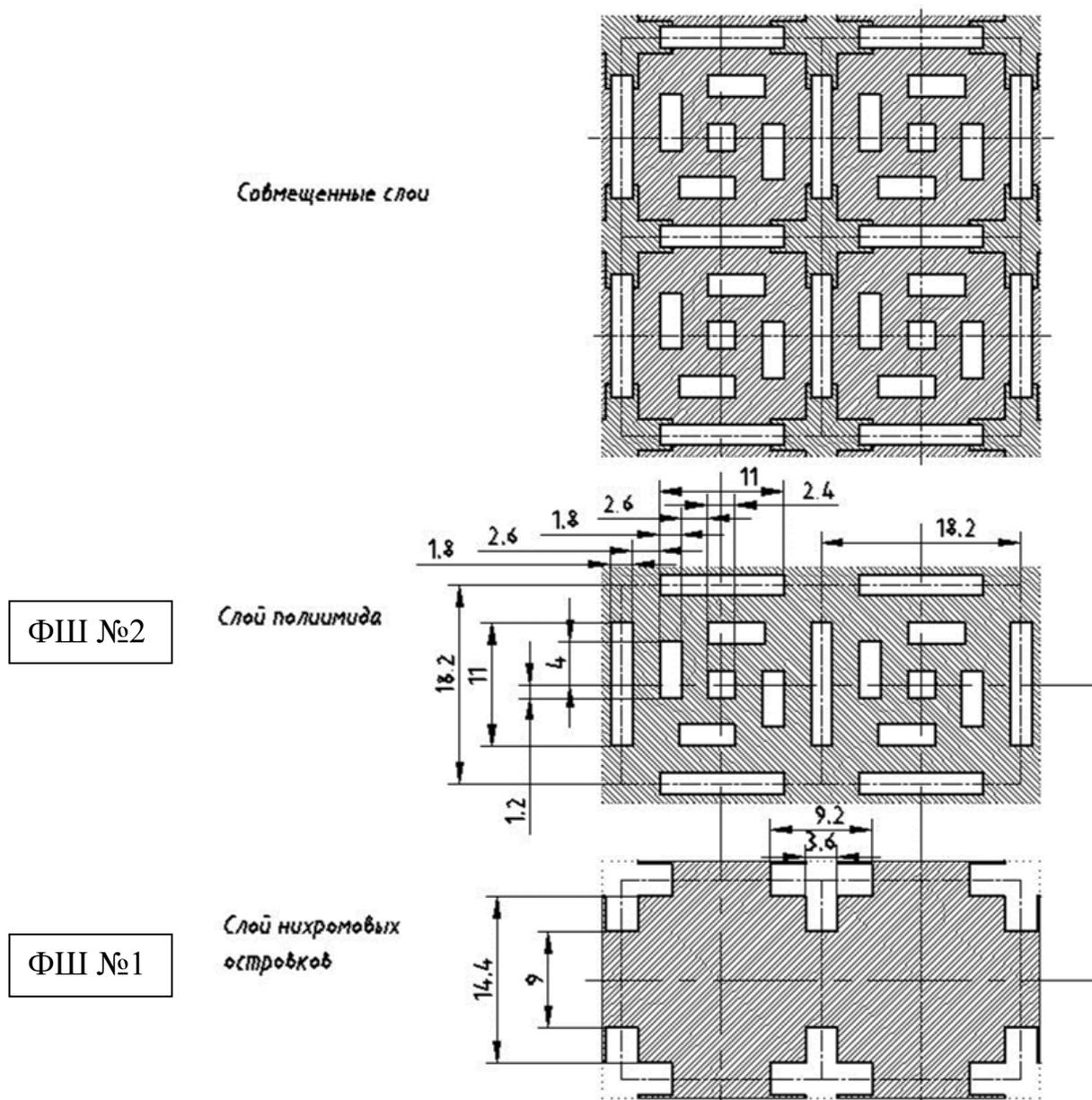


Рис. 54 Комплект из двух фотошаблонов для разработанной технологии.

Основными недостатками данного технологического маршрута являлся выбор пары металлов Al-NiCr, которые способны образовывать интерметаллические соединения, не поддающиеся ЖХТ, а также использование ЖХТ, которое в принципе является трудно-воспроизводимым процессом и дает неровные границы рисунка, т.е. перспективными можно считать сухие процессы ПХТ, в том числе и ПХТ металлических слоёв с использованием фтористой плазмы (элегаз  $SF_6$ ), что и было осуществлено в дальнейшем.

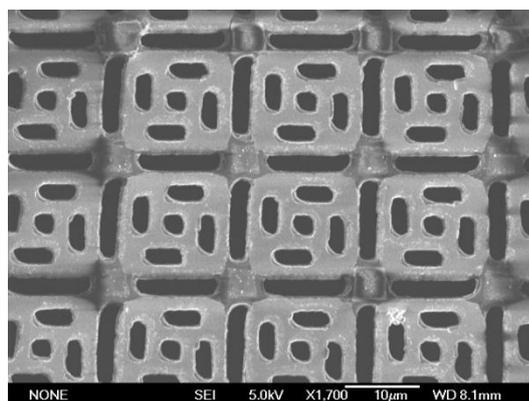


Рис. 55 Микрофотография поверхности мишени, изготовленной по маршруту, описанному в таблице 14 (получена с помощью РЭМ JEOL).

**Таблица 13** Основные технологические операции изготовления плоской мишени до стадии формирования пироэлектрического слоя и металлического электрода.

№	Операция и режим	Оборудование и реактивы
1	Запуск Si-пластины Ø100 мм, тип Si не регламентируется.	
2	Химобработка и гидромеханическая отмывка.	КАРО+ПАР+ГМО+ПАР
3	Окисление Si-пластин 0,3мкм.	T=1050°C, ПАР, электропечь диффузионная
4	Контроль толщины SiO <sub>2</sub>	МИИ-4
5	Химобработка	ГМО+ПАР
6	Нанесение 1-ого полимерного слоя АД-9103 /рабочие пластины+спутник Сп1/.	
6.1	Предварительная обработка в мегазвукке МЗО+ГМДС	Гексаметилдисилозан
6.2	Нанесение 2 мл ДМФА n=800 об/мин	Центрифуга
6.3	Сушка после нанесения ДМФА, n=3000об/мин., t=10с.	
6.4	Нанесение полимерного слоя АД-9103, n <sub>1</sub> =1000 об/мин., n <sub>2</sub> =3000 об/мин.	Центрифуга
6.5	Сушка T=100°C, t=60с	Термошкаф.Электропечь
7	Контроль толщины полимерного слоя h=0.5±0.1мкм.	MPV-SP, по спутнику Сп1.
8	Термообработка полимерного слоя, спутник обрабатывать.	
8.1	1 стадия T=100°C±5°C, t=60'±5'.	Термошкаф.Электропечь
8.2	2 стадия T=190°C±5°C, t=120'±10'.	Термошкаф.Электропечь
9	Имидизация полимерного слоя, спутник обрабатывать T=350°C±10°C, t=60'±5', N <sub>2</sub> .	В протоке азота

10	Контроль толщины полимерного слоя $h=0.3\pm 0.1$ мкм.	MPV-SP, по спутнику Сп1.
11	Нанесение 2-ого полимерного слоя АД-9103, рабочие пластины +2 спутника Сп1иСп2.	
11.1	Предварительная обработка в ГМДС	Гексаметилдисилозан
11.2	Нанесение 2мл ДМФА $n=800$ об/мин.	Центрифуга
11.3	Сушка после нанесения ДМФА, $n=3000$ об/мин, $t=10$ с.	Термошкаф.Электродпечь
11.4	Нанесение полимерного слоя АД-9103, $n_1=1000$ об/мин., $n_2=3000$ об/мин	Центрифуга
11.5	Сушка $T=100^{\circ}\text{C}$ , $t=60$ сек.	Термошкаф.Электродпечь
12	Контроль толщины полимерного слоя $h=0.5\pm 0.1$ мкм.	MPV-SP по спутнику Сп2
13	Термообработка полимерного слоя, спутник обрабатывать $T=350^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ , $t=60' \pm 5'$ , $\text{N}_2$	Термошкаф.Электродпечь, в протоке азота
13.1	1 стадия $T=100^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ , $t=60' \pm 5'$ .	Термошкаф.Электродпечь
13.2	2 стадия $T=190^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ , $t=120' \pm 10'$ .	Термошкаф.Электродпечь
14	Имидизация полимерного слоя, спутник обрабатывать $T=350^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ , $t=60' \pm 5'$ , $\text{N}_2$ .	Термошкаф.Электродпечь, в протоке азота
15	Контроль суммарной толщины полимерного слоя $h=0.65\pm 0.1$ мкм.	MPV-SP по спутнику Сп1
16	Напыление металла /NiCr/ $h_{\text{NiCr}}=0,1-0,15$ мкм	Установка вакуумного напыления
17	Контроль параметров пленки: $h$ , $R_s$ , дефектность.	МИИ-4, омметр, микроскоп оптический
18	Х/О по металлу	ДМФА+CrO <sub>3</sub>
19	Нанесение фоторезиста SP-15 $h=1,1-1,2$ мкм.	Установка нанесения фоторезиста
20	1КФЛ "островки NiCr" РФШ Э48/1в1-1 или Э48/1в3-1.	Установка совмещения и экспонирования ЭМ-576 КФЛ
21	Проявление.	
22	Контроль ФРМ.	
23	ПХ-зачистка.	Установка для плазмохимической обработки пластин
24	ЖХТ нихрома, травитель Т1, контроль ЖХТ.	Цериевый травитель
25	Снятие фоторезиста в ДМФА.	Установка для химической обработки пластин
26	Контроль 1КФЛ.	
27	Химобработка в ДМФА	
28	Напыление металла (технологический	Установка вакуумного

	вспомогательный слой), Al, h=0.2-0.25мкм.	напыления
29	X/O по Me.	ДМФА + CrO <sub>3</sub>
30	Нанесение фоторезиста, h=1.1- 1.2мкм.	
31	2 КФЛ “слой полиимида“ РФШ Э48/2 в 1-1 или Э48/2 в 2-1. Совмещение. Экспонирование.	Установка совмещения и экспонирования ЭМ-576 контактной фотолитографии
32	Проявление.	
33	Контроль ФРМ.	
34	ПХ-зачистка.	Установка для плазмохимической обработки пластин
35	ЖХТ- Al до полиимида. Контроль ЖХТ.	
36	ПХТ полиимида до SiO <sub>2</sub> . Контроль дотрава.	Установка плазмохимического травления, кислородная плазма.
37	Контроль 2 КФЛ.	
38	ЖХТ Al – снятие технологического слоя металла, контроль ЖХТ.	
39	Приклеивание металлических колец к кремниевой пластине полиимидным клеем РД-20.	
40	Имидизация клея. Подъем температуры от комнатной до 280°С.	Термошкаф.
41	Отслаивание металлических колец с полиимидными плёнками от Si-пластины в травителе	1:4=HF:H <sub>2</sub> O.
42	Контроль внешнего вида.	Микроскоп оптический.
43	Защита готовых колец диэлектрическими пленками. Нанесение низкотемпературного Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . Изоплаз., T <sub>подл.</sub> =350°С. Δ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> =0.1-0.13мкм или нанесение SiC Изоплаз., T <sub>подл.</sub> =350°С. Δ SiC=0.1-0.13мкм	Установка низкотемпературного плазмохимического нанесения Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (SiC).

#### **4.3.3 Способы травления плёнок ДФТА на полиимидной подложке, использованные при отработке технологии изготовления мишени**

Как указывалось в предыдущем разделе для устранения недостатков процессов ЖХТ, используемых для травления металлов в технологическом маршруте, приведённом в таблице 13, перспективным оказался переход к

паре металлов вольфрам-ванадий (вместо нихром-алюминий) и использование процессов ПХТ во фтористой плазме (элегаз  $SF_6$ ). Этот вариант оказался удачным и намного более технологичным. В результате применения сухих процессов травления металлов рисунок получил чёткие границы, повысилась воспроизводимость процессов и ПИ плёнка не подвергалась излишнему влагопоглощению. Вид поверхности образца с применением ПХТ металлов со стороны сформированного пироэлектрика показан на рис. 56. Закономерности травления вольфрама аналогичны кремнию, что обусловлено высокой летучестью насыщенного фторида ( $WF_6$ ) при комнатных температурах. Однако влияние окисления проявляется аналогично только при малых концентрациях кислорода в плазме.

Кроме того, аналогичным образом успешно проходит и ПХТ тонких плёнок нитрида кремния, которые также применялись в качестве функционального и вспомогательного слоя мишени. Плёнки  $Si_3N_4$  так же, как и диоксид кремния, травятся во фторсодержащей плазме атомами, фторсодержащими радикалами с выделением  $SiF_4$  и  $N_2$  в газовую фазу. Скорость травления, как правило, меньше, чем кремния, и селективность травления  $S(Si/Si_3N_4) \approx 8 - 10$ .

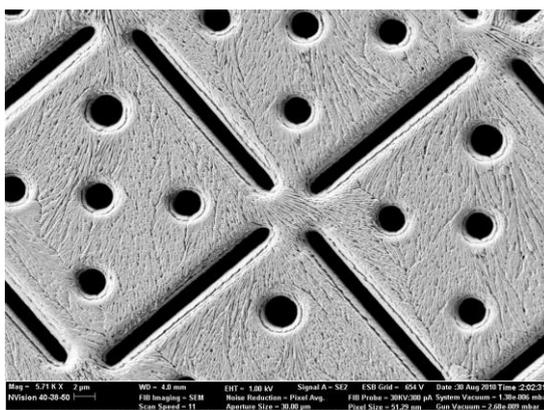


Рис. 56 Вид поверхности образца мишени со стороны уже кристаллизованного пироэлектрика. Несущая ПИ плёнка с системой микроотверстий изготовлена с применением ПХТ методов травления (шаг структуры – 26 мкм, диаметр круглых отверстий – 4 мкм, ширина щелевидных отверстий – 2 мкм).

Положительное влияние на скорость травления плёнок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  оказывают добавки в плазмообразующий газ ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ) водорода и углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), приводящие к ускоренному образованию легколетучего продукта  $\text{NH}_3$ . При этом скорость травления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  резко увеличивается, а кремния уменьшается за счет образования полимерных пленок. В результате наблюдается обратная селективность -  $S(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}) \approx 35 - 100$  [114].

Реализация ПХТ тонких плёнок металлов W и V, тонких плёнок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  во фтористой плазме, а также ПХТ ПИ плёнок в кислородной плазме была осуществлена по отработанным процессам на установках 2-х типов (плазмохимическое травление ПИ плёнок описано, например, в [115- 119]). Один из них – это установка реактивного ионного травления с ICP (Inductively Coupled Plasma) источником плазмы и независимой подачей смещения на подложку – «Плазмаком-203» (рис. 57). Установка предназначена для мелкосерийного производства и может работать как в обычном режиме непрерывного травления, так и с циклической сменой состава плазмы (Bosch – процесс). Вакуумная система оснащена турбомолекулярным насосом. Рабочее давление 2-10 Па. Мощность источника плазмы 1 кВт. Возможна обработка пластин  $\text{Ø}100$  мм и менее.



Рис. 57 Установка реактивного ионного травления «Плазмаком-203» с ICP источником плазмы и независимой подачей смещения на подложку.

Второй вариант – установка нанесения и травления в условиях низкотемпературного электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) (разработка процессов ИПТМ РАН, рис.58) [120-122]. Использование ЭЦР плазмы в процессах травления, в отличие от других методов возбуждения плазменного разряда, дает ряд преимуществ: высокая плотность плазмы (до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> при СВЧ мощности 500-1000 Вт), низкое рабочее давление ( $10^{-2}$  Па), низкая энергия частиц плазмы (20-30 эВ при отсутствии внешнего смещения) позволяют достигать высоких скоростей травления и минимальных радиационных повреждений приповерхностных областей структур. Благодаря низкому потенциалу плазмы в объеме ЭЦР источника (25-40 В) и в реакторе (5-15 В) низок уровень физического распыления вещества со стенок реактора, что позволяет уменьшить загрязнение обрабатываемого образца. Низкая температура подложки при травлении позволяет реализовать ряд технологических маршрутов, которые невозможно осуществить с помощью других известных методов. Следует отметить, что процесс, используемый при ЭЦР-плазменном травлении можно применять и при нанесении тонких плёнок, например, аморфного нитрида кремния [123-127].

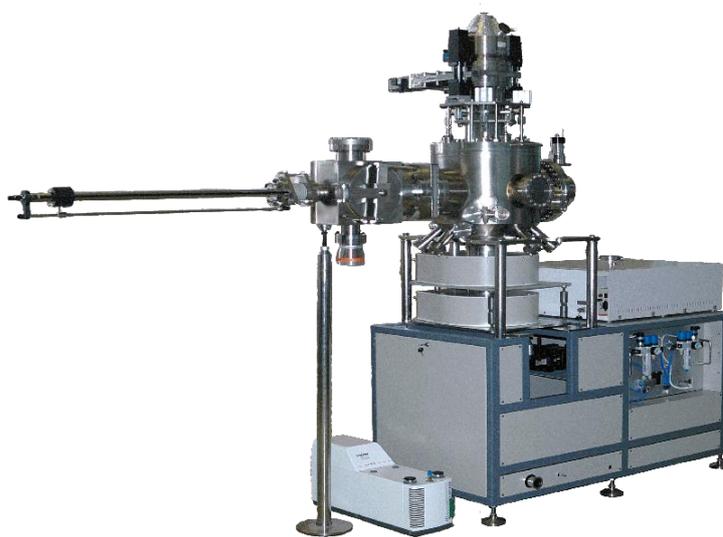


Рис. 58 Установка травления и нанесения тонких плёнок в условиях низкотемпературного электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) (разработка ФГУП ЭЗАН совместно с ИПТМ РАН).

В связи со сложностью кристаллизации слоёв ДФТА на свободных ПИ подложках с микроотверстиями на начальном этапе работ были опробованы варианты травления сквозных отверстий в структуре ПИ – ДФТА (сплошной кристаллизованный слой толщиной около 1мкм) через металлическую маску с использованием ЭЦР плазмы (рис. 59).

Особенностью структур ПИ - ДФТА в виде тонкоплёночной структуры на кольце является наличие носителя (базы) в виде ПИ плёнки толщиной менее 1мкм, лишённой подложки (на весу). Данная особенность обуславливает адиабатическую тепловую изоляцию структуры в процессах обработки при давлениях в камере  $\approx 10^{-3}$  торр. В этих условиях даже незначительный поток энергии (разогретый газ нейтральных частиц, поток высокоскоростных ионов, тепловые эффекты химических реакций) на поверхность приводит к постепенному разогреву плёнки до температуры, при которой начинаются нежелательные процессы термодеструкции или окислительной термодеструкции.

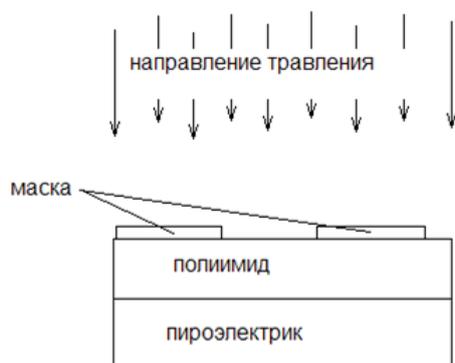


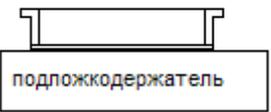
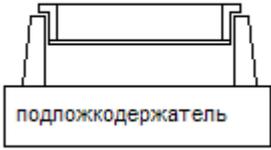
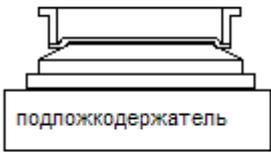
Рис. 59 Схема травления тонкоплёночных образцов структуры ПИ-пироэлектрик ДФТА в виде тонкоплёночной структуры на кольце Ø18 мм.

Травление проходило в смеси газов Ar и O<sub>2</sub> на охлаждаемом подложкодержателе. Были опробованы различные режимы травления и способы установки образца в виде мембраны на кольце Ø18 мм. Результаты представлены в таблице 14. Вероятнее всего причиной появления тёмных следов под образцами стала окислительная термодеструкция пироэлектрика и распыление газообразных продуктов деструкции, что и видно из результатов экспериментов. С течением времени в реакторе происходит адиабатический нагрев мембранного

образца, попытки улучшить теплоотвод не дали положительного результата, так как для хорошего теплоотвода необходимо организовать сплошной контакт поверхности мембраны с полированной металлической поверхностью, что практически не возможно. Между этими поверхностями всегда образуется зазор размером около 1 мкм, при давлении в камере  $\approx 10^{-3}$  торр (длина свободного пробега частицы газа  $\approx 10$  см) в этом зазоре установится молекулярный режим течения газа (условия молекулярного режима течения газа: размер зазора  $\ll$  длины свободного пробега частицы газа).

Теплопроводностью газа в таком зазоре можно пренебречь и тогда недостаточность теплоотвода обуславливает адиабатический разогрев до температуры, при которой начинается процесс окислительной термодеструкции.

**Таблица 14** Результаты ЭЦР плазменного травления образцов мишеней в виде тонкоплёночной структуры ПИ-пироэлектрик ДФТА с металлической маской на кольце Ø18 мм.

№	Рисунок	Условие травления	Результат
1		Образец устанавливался на охлаждаемый подложкодержатель, травился по одной минуте, после чего открывалась камера, и проводился контроль образца на наличие травления.	После 3-ей минуты на подложкодержателе остался тёмный след, и мембрана лопнула, сквозного травления не было.
2		Образец устанавливается на специальную втулку, в целях исключить контакта пироэлектрика с подложкодержателем, после чего травилась серия образцов с различным временем для каждого.	Начиная с 3-х минут на столике под образцом начинает появляться тёмный след, на 4 минуте мембрана начинает разрушаться.
3		Образец устанавливается на стальную, хорошо отполированную подставку, чтобы при установке образца пленка натягивалась по всей площади. Это сделано в целях улучшения теплоотдачи плёнки. После чего травится серия образцов с различным временем для каждого.	После 2-ой минуты на подставке остаётся след на 4 минуте происходит разрушение пленки и она приклеивается к подставке.

4		<p>Как и в предыдущих двух случаях здесь использовалось такое же крепление образцов (втулка и стальная подставка), только на подложкодержатель была установлена экранирующая сетка, на которую был подан положительный потенциал относительно плазмы, в целях исключить участие в травлении полимера высокоэнергетическую ионную составляющую.</p>	<p>Экранирующая сетка не дала ожидаемого результата, произошла деструкция плёнки, немного увеличилось время до начала разрушения образцов.</p>
---	---	--	--

Таким образом, сквозное травление тонкоплёночных мембранных образцов структуры ПИ - ДФТА в виде свободной плёнки на кольце через металлическую маску с системой микроотверстий, изготовленную с помощью фотолитографии (рис. 54), оказалось невозможным даже при использовании щадящего метода в условиях ЭЦР плазмы. Причиной неудачи можно считать адиабатический разогрев образца (выше 150°C), разрушение пироэлектрического слоя ДФТА и, как следствие, его окислительная термодеструкция. Такой же негативный и ещё более очевидный результат для этой структуры был получен и при использовании реактивного ионного травления с ИСР источником плазмы.

Известен ряд работ по применению вакуумного ультрафиолета (ВУФ) для сухого травления полимеров, в частности ПИ плёнок [128 - 132]. В основе данного метода лежат химические реакции окисления, которые инициируются за счет энергии ВУФ излучения в присутствии кислорода и образование газообразных продуктов деструкции, которые необходимо своевременно удалять благодаря конструкции реактора и подбору технологических режимов. Поэтому следующим этапом работ стала подготовка оборудования и проведение экспериментов по сухому безнагревному травлению образцов тонкоплёночных структур ПИ-пироэлектрик ДФТА в виде плёнки на кольце диаметром 18 мм через металлическую или нитридную маску в вакуумном ультрафиолете ВУФ ( $\lambda=147$  нм). Была изготовлена установка (рис. 60, 61), которая включала в себя:

1. Фотохимическую вакуумную камеру для образцов с цилиндрически симметричным напуском газового потока и цилиндрически симметричной системой откачки. Система напуска предусматривает вариант напуска исходной газовой смеси в зону под поверхность ПИ плёнки. Для цели обращения направления течения газового потока предусмотрена инверсия системы откачки с системой напуска.

2. Резонансную лампу вакуумного ультрафиолета КСР 2-1 (КсР-3) с генерацией на  $\lambda = 147$  нм.

3. Газовую систему с двумя ИРРГ (игольчатый регулятор расхода газа) для автоматического поддержания и непрерывного измерения газовых потоков реакционных газов.

4. Систему клапанов для переключения и управления газовыми потоками.

5. Термопарный и емкостно-мембранный вакуумметры для измерения рабочего давления в фотохимической камере.

6. Форвакуумный насос для откачки установки и поддержания заданного давления в фотохимической камере.

7. Блок питания и управления.

Особенностью такого процесса является образование атомарного кислорода и озона за счет поглощения квантов ультрафиолета молекулярным кислородом в газовой фазе непосредственно над поверхностью образца.

При отработке методики рабочее давление кислорода в процессе травления варьировалось от 0,1 до 10 тор. Было найдено, что скорость травления, как ПИ-слоя, так и пироэлектрика ДФТА зависит от давления кислорода в реакционной камере и от расстояния между образцом и излучающим  $MgF_2$  окошком ВУФ-лампы. Причем кривая зависимости скорости травления от давления проходит через максимум. При расстоянии между образцом и окошком равным 32 мм скорость травления ПИ-слоя проходит через максимум при давлении около 1 тора и достигает величины 300 Å/ час. При расстоянии между образцом и окошком равным 3 мм и давлении в камере 6 тор скорость травления ПИ-слоя равна 1800 Å/

час. В тестовых экспериментах по травлению пироэлектрических кристаллизованных пленок, предварительно нанесенных на ПИ основу, каких-либо видимых ухудшений структуры поверхности образца при травливании слоя пироэлектрика от 15000 Å до 9000 Å не наблюдалось.

Успехом методики ВУФ-травления можно считать отсутствие видимых следов термодеструктивного разрушения пленки пироэлектрика.

Однако недостатком метода, который не позволил получить положительный результат, являлась очень низкая скорость травления. Так при расстоянии между образцом и окошком равным 1 мм и давлении в камере 6 тор скорость травления пироэлектрика оказалась равна 2300 Å в час. Для травления образца толщиной 1 мкм необходимо несколько часов и за это время происходило натяжение ПИ пленки и её разрушение.



Рис. 60 Установка сухого безнагревного ВУФ травления образцов тонкоплёночных структур ПИ-пироэлектрик ДФТАв виде плёнки на кольце, изготовленная в ИПТМ РАН.



Рис. 61 Фотохимическая вакуумная камера ВУФ травления с работающей резонансной лампой вакуумного ультрафиолета КСР 2-1.

Травление образцов тонкоплёночных структур ПИ - ДФТА в виде плёнки на кольце было опробовано также и с помощью процесса низкоэнергетического травления в пучково-плазменном разряде путем мягкого бездефектного воздействия на его поверхность потока ионов из плазмы. Данный процесс разработан сотрудниками ИРЭ РАН и описан в патенте [133]. Схема установки, реализующей предлагаемый способ, показана на рис. 62.

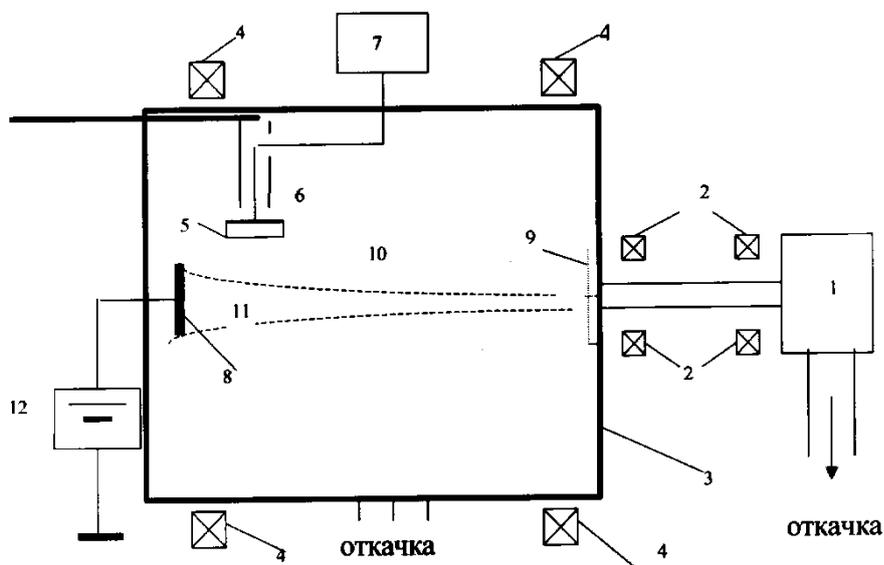


Рис. 62 Схема установки, реализующей способ низкоэнергетического травления в пучково-плазменном разряде [133]. 1 - электронный инжектор, 2 - фокусирующие катушки, 3 - вакуумная камера, 4 - магнитные катушки, 5 - подложка со структурой, подвергается травлению, 6 - держатель

подложки, 7 - датчик тока ионов, 8 - коллектор разряда, 9 - СВЧ модулятор пучка, 10 - плазма ППР, 11 - электронный пучок, 12 - источник напряжения на коллекторе разряда.

Плазма 10 формируется в вакуумной камере 3. Продольное магнитное поле с индукцией до 0,5 мТл в камере создается катушками 4. Источником осевого электронного пучка 11 служит диодная пушка Пирса с плоским гексабаридным катодом, помещенная в отдельную камеру, которая соединяется с основной камерой трубкой перепада давления. Параметры электронного пучка на входе в плазменную камеру: ускоряющее напряжение  $U_b=2$  кВ, ток  $I_b$  - 300-500 мА, характерный диаметр  $1\div 1,5$  см. Источник питания пушки обеспечивает ее работу в импульсном режиме с длительностью импульса  $b=10-200$  мс.

Регистрируемый диапазон энергий ионов аргона 20-70 эВ есть оптимальный диапазон для мягкого травления (распыления) инертными газами (без участия химически активных сред) полупроводниковых и диэлектрических структур: ионы с меньшей энергией практически не вызывают распыления, ионы с энергией больше 100 эВ создают радиационные дефекты структуры полупроводника. Отличительными особенностями плазмохимического реактора на базе ППР являются простота управления функцией распределения ионов по энергиям и низкое рабочее давление.

К сожалению и этот способ травления структуры ПИ-пироэлектрик ДФТА не дал положительного результата. Подбор режимов травления без разогрева и распыления органики (первым деградирует пироэлектрический слой при температурах выше 150°C) привёл к процессу с очень низкой скоростью травления, и аналогично результатам с ВУФ-травлением, очень продолжительному времени обработки образца (несколько часов), что также приводило к разрушению ПИ плёнки.

Таким образом, при обработке травления сквозных микроотверстий в тонкоплёночных структурах ПИ-пироэлектрик ДФТА в виде плёнки на кольце Ø18 мм были опробованы практически доступные способы, однако положительного результата, приемлемого по воспроизводимости и длительности процесса, получено не было. Поэтому технологический маршрут был составлен по варианту кристаллизации пироэлектрического

слоя ДФТА на ПИ подложке с заранее изготовленной системой микроотверстий, который в итоге был разработан и дал положительный результат.

#### **4.4 Результаты изучения тепловых процессов, протекающих на многослойной мишени на основе ДФТА, с помощью метода компьютерного моделирования с временной зависимостью**

##### **4.4.1 Исходные данные для компьютерного моделирования тепловых процессов методом конечных элементов (FEMLAB)**

В процессе работы над пироЭОПом возникали вопросы оценки оптимальности структуры мишени, как с точки зрения выбора используемых материалов, так и с точки зрения поверхностной топологии каждого из слоёв. Правильный выбор материалов слоёв и конструкции чувствительного элемента (ЧЭ) оказывает существенное влияние на основные параметры пироЭОПа в целом и позволяет:

1. улучшить поглощение падающего ИК-излучения ( $\lambda=8\div 14$  мкм);
2. уменьшить теплоёмкость подложки и повысить быстродействие ИК-приёмника;
3. снизить тепловую связь между дискретными ЧЭ, составляющими двумерный матричный приёмник ИК-излучения и улучшить разрешающую способность;
4. снизить тепловую связь ЧЭ между собой и с окружающим пространством.

Для достижения наилучших результатов очень важно иметь технологическую возможность управлять тепловыми свойствами ЧЭ, такими, как теплопроводность, теплоёмкость, тепловая инерция, степень разогрева при считывании сигнала. Шум тепловых флуктуаций, который определяет окончательный предел детектирования тепловых приёмников излучения, определяется теплопроводностью  $G_{th}$  изоляции пикселя от внешней среды (рис. 30). Мощность шумов увеличивается пропорционально корню квадратному теплопроводности  $G_{th}$ . Оптимизация конструкции ЧЭ достигается уменьшением толщины, выбором оптимальной геометрии и соответствующих материалов.

Использованные компьютерные средства моделирования тепловых процессов, такие как FEMLAB [134], учитывали толщины слоёв, физические свойства материалов (теплоёмкость, теплопроводность, плотность вещества), геометрические границы и форму элементов (рис. 63).

Компьютерное моделирование также позволяет изучить временные зависимости протекания тепловых процессов, температуру в любой точке поверхности, представить решение уравнения теплопроводности в удобном графическом виде с использованием функции псевдоцвета или построения изотерм.

Моделирование нескольких вариантов конструкции мишени на компьютере позволило без проведения дорогостоящих экспериментов и изготовления соответствующих образцов пироЭОПов выбрать наиболее оптимальную конструкцию мишени.

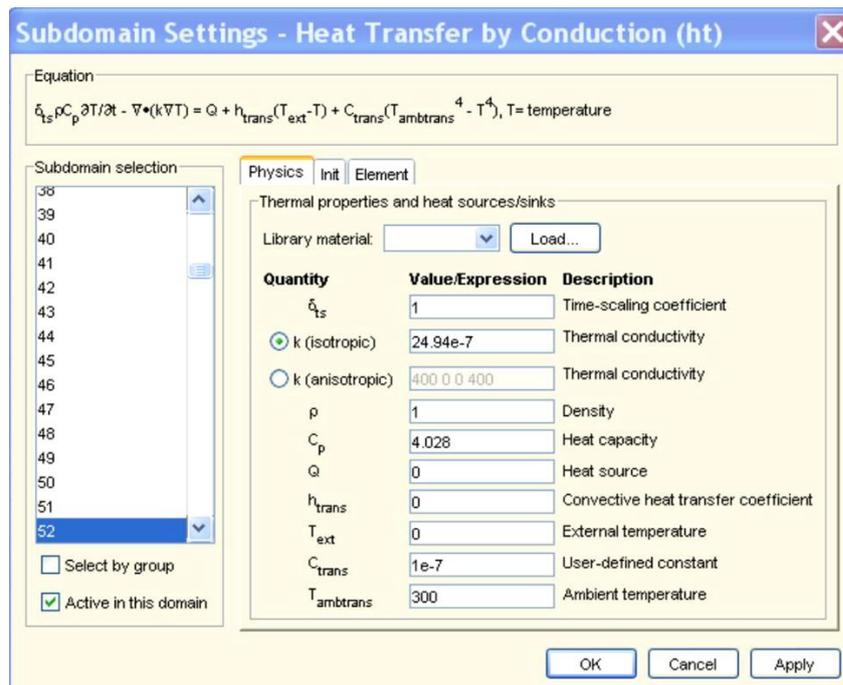


Рис. 63 Вид окна задания параметров выбранной области мишени в среде FEMLAB и параболического уравнения теплопроводности.

При решении задачи рассматривался случай параболического уравнения теплопроводности с граничными условиями Дирихле:

$$\delta_{ts} \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) = Q + h_{trans} (T_{ext} - T) + C_{trans} (T_{ambtrans}^4 - T^4) \quad (32),$$

где  $\delta_{ts}$  – коэффициент временного масштаба,  $\rho$  – плотность,  $C_p$  – удельная теплоёмкость,  $T$  – температура,  $\kappa$  – теплопроводность,  $Q$  – мощность излучения на единицу поверхности разогреваемого участка,  $h_{trans}$  – коэффициент конвекционного теплопереноса,  $T_{ambtrans}$  – температура окружающей среды,  $C_{trans}$  – задаваемая пользователем константа. Второе слагаемое в правой части уравнения (54) отвечает за конвекционный теплообмен с окружающим пространством (в нашем случае не учитывалось), а третье слагаемое – за радиационный теплообмен с окружающей средой.

При использовании 2D модели в расчётах для многослойной структуры в качестве параметров задавались эффективные значения теплопроводности и теплоёмкости единицы поверхности конкретных областей мишени, т.е.

$$\text{эффективная теплопроводность: } \kappa_s = \sum_i \kappa_i l_i \quad (33),$$

$$\text{эффективная теплоёмкость: } C_s = \sum_i C_i l_i \quad (34),$$

где  $\kappa_i$  – теплопроводность слоя толщиной  $l_i$ , а  $C_i$  – теплоёмкость слоя толщиной  $l_i$ . Для плоской конструкции мишени (рис. 65) задавалось две области – поглощающей части мишени с металлическими островками (до 5 слоёв) и область перемычек между ЧЭ (диэлектрические слои).

В качестве иллюстрации далее представлена область мишени размером 7x7 пикселей с топологией поверхности в виде прямоугольных ЧЭ, ограниченных щелевидными отверстиями (рис. 64, графика FEMLAB).

При формировании границ чувствительных элементов (ЧЭ) задавались граничные условия Дирихле:

$$n \cdot (\kappa \cdot \nabla T) = q_0 + h(T_{inf} - t) + C_{const}(T_{amb}^4 - T^4) \quad (35),$$

где  $n$  – вектор внешней единичной нормали к границе,  $q_0$  – внутренние тепловые потоки, входящие в область,  $h$  – коэффициент конвекционного теплопереноса,  $T_{inf}$  – температура окружающего пространства,  $T_{amb}$  – температура окружающей среды. Второе слагаемое в правой части уравнения (57) отвечает за конвекционный теплообмен с

окружающим пространством, а третье слагаемое – за радиационный теплообмен с окружающей средой.

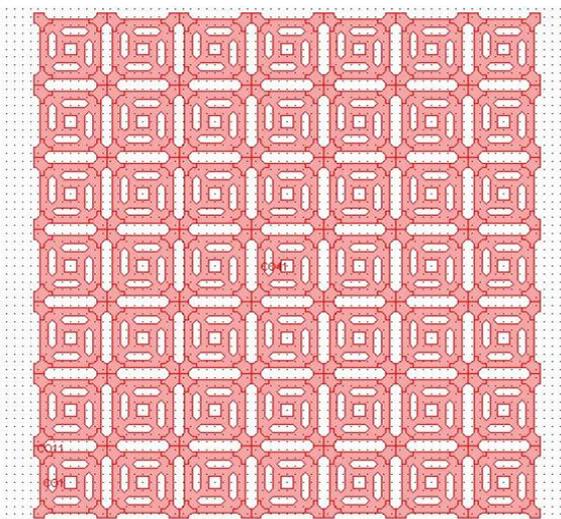


Рис. 64 Графическая область задания параметров мишени в среде FEMLAB для мишени плоской конструкции с ЧЭ в виде четырёхугольника.

Коэффициент конвекционного теплопереноса выбирался из условия неизменности распределения температуры при изменении контуров внешних границ поверхности.

#### 4.4.2 Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 65 представлена картина распределения температуры в плоскости мишени для простейшей топологии через 40 мс после нагрева центрального ЧЭ ( $Q = 10 \text{ Вт/м}^2$ , шаг структуры – 20 мкм).

На рис. 66 – результаты таких же расчётов для шестиугольных ЧЭ с круглыми сквозными отверстиями (шаг структуры – 17 мкм, ширина перемычки – 1 мкм).

В результате проведения компьютерного моделирования были оптимизированы толщины слоев мишени с целью достижения максимального отклика на температурное воздействие и выбрана оптимальная геометрия, в дальнейшем реализованная в фотошаблонах и изготовленных мишенях, как с прямоугольным, так и с шестиугольным ЧЭ. Сравнение прямоугольного и шестиугольного варианта показало

незначительное преимущество последнего при условии ширины перемычек – 1 мкм, а их длины 2 мкм.

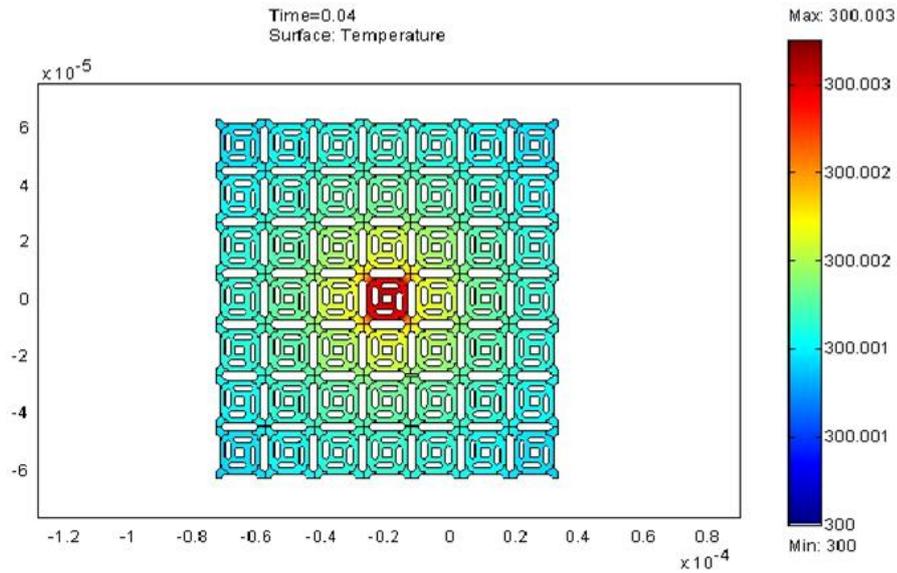


Рис. 65 (а)

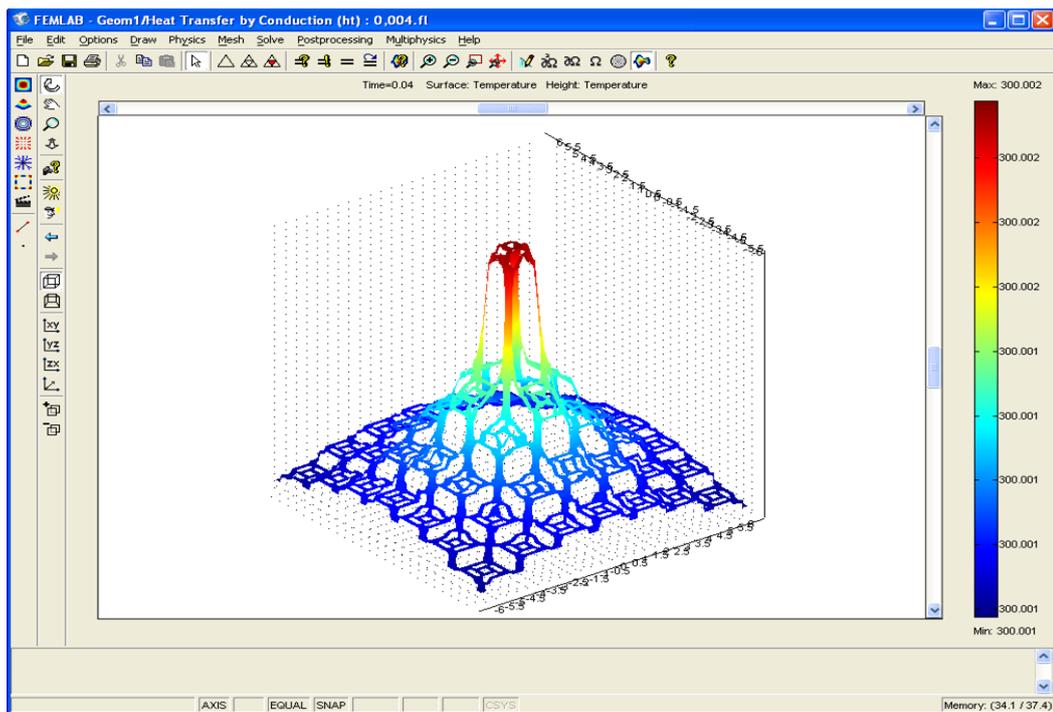


Рис. 65 (б)

Рис. 65 Результат компьютерного моделирования распределения температуры на участке мишени 7x7 пикселей через 40 мс после нагрева центрального пикселя ( $Q = 10 \text{ Вт/м}^2$ ), шаг структуры – 20 мкм; (а) – 2D вид, (б) – 3D диаграмма.

По результатам моделирования с временной зависимостью процесса разогрева выяснилось, что уже через 0,004 секунды появляется температурный рельеф, который в дальнейшем увеличивается незначительно. За время телевизионного кадра – 0,04 с температура выходит на насыщение, что обеспечивает работу пироЭОПа в телевизионном формате (25 кадров в секунду).

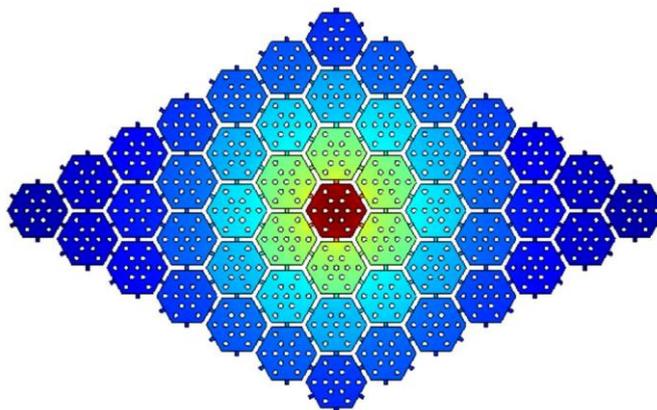


Рис. 66 (а)

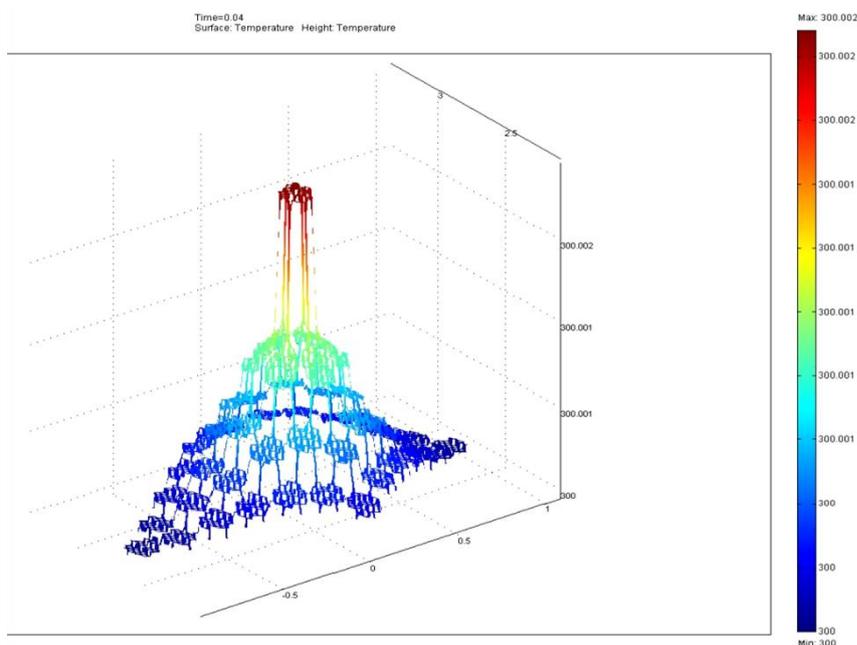


Рис. 66 (б)

Рис. 66 Результат компьютерного моделирования распределения температуры на участке мишени 7x7 шестиугольных пикселей через 40 мс после нагрева центрального пикселя ( $Q = 10 \text{ Вт/м}^2$ ), шаг структуры – 17 мкм, ширина перемычки – 1 мкм, (а) – 2D вид, (б) – 3D диаграмма.

В работе [135] также была разработана методика определения времени разрядки поверхности пироэлектрической мишени ПироЭОПа и её электрических параметров.

#### **4.5 Пироэлектрическая мишень двухуровневой конструкции на основе микромостиковых MEMS-структур**

##### **4.5.1 Варианты конструкции мишени с использованием микромостиковых структур на основе нитрида кремния**

Как уже описывалось в разделе 3.4.2, были разработаны и изготовлены партии мишеней для двухуровневой конструкции ИК приёмника с использованием двух вариантов оптического резонатора  $\lambda/4$  (рис. 33).

На начальном этапе разработки двухуровневой мишени использовался комплект фотошаблонов для плоской четырёхугольной мишени. На рис. 67 представлены микрофотографии тестовых образцов подвешенных нитридных структур. Структуры в виде  $\text{Si}_3\text{N}_4$  пластин на опорах, сформированные на ПИ плёнках на металлическом кольце  $\text{Ø}18$  мм использовались на промежуточном этапе отработки технологических процессов и маршрута. Прямоугольная пластина  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,15 мкм после вытравливания «жертвенного» ПИ-слоя подвешена над ПИ плёнкой ( $d=1$  мкм) за четыре угла на расстоянии около 2,5 мкм, шаг структуры – 26 мкм. Используются опоры в виде «стакана». В результате реализации разработанного технологического маршрута на свободной ПИ плёнке на металлическом кольце  $\text{Ø}18$  мм сформировано около 690 прямоугольных ЧЭ на диаметре (рис. 67). Отслаивание таких структур от кремниевой пластины  $\text{Ø}100$  мм осуществлялось путем приклейки 7 колец  $\text{Ø}18$  мм на многослойную структуру на пластине и последующего вытравливания вспомогательного «жертвенного» слоя  $\text{SiO}_2$ , отделения структур на кольце с последующей их сушкой.

Далее по результатам отработанного технологического маршрута и компьютерного моделирования был изготовлен комплект фотошаблонов



напыления алюминия, толщиной около 0,1 мкм. Вакуумный зазор (2,5 мкм) задавался толщиной жертвенного ПИ-слоя с малой степенью имидизации с последующим его вытравливанием в плазме. Пирозлектрический слой на основе ДФТА формировался вакуумным осаждением с последующей кристаллизацией.

На рис.69 представлены микрофотографии одного и того же образца микромостиковых структур с улучшенной тепловой развязкой между ЧЭ. Шаг структуры – 34 мкм, длина опорной балки до каждой из трёх точек опоры – 15 мкм, а её ширина около 1,2 мкм.

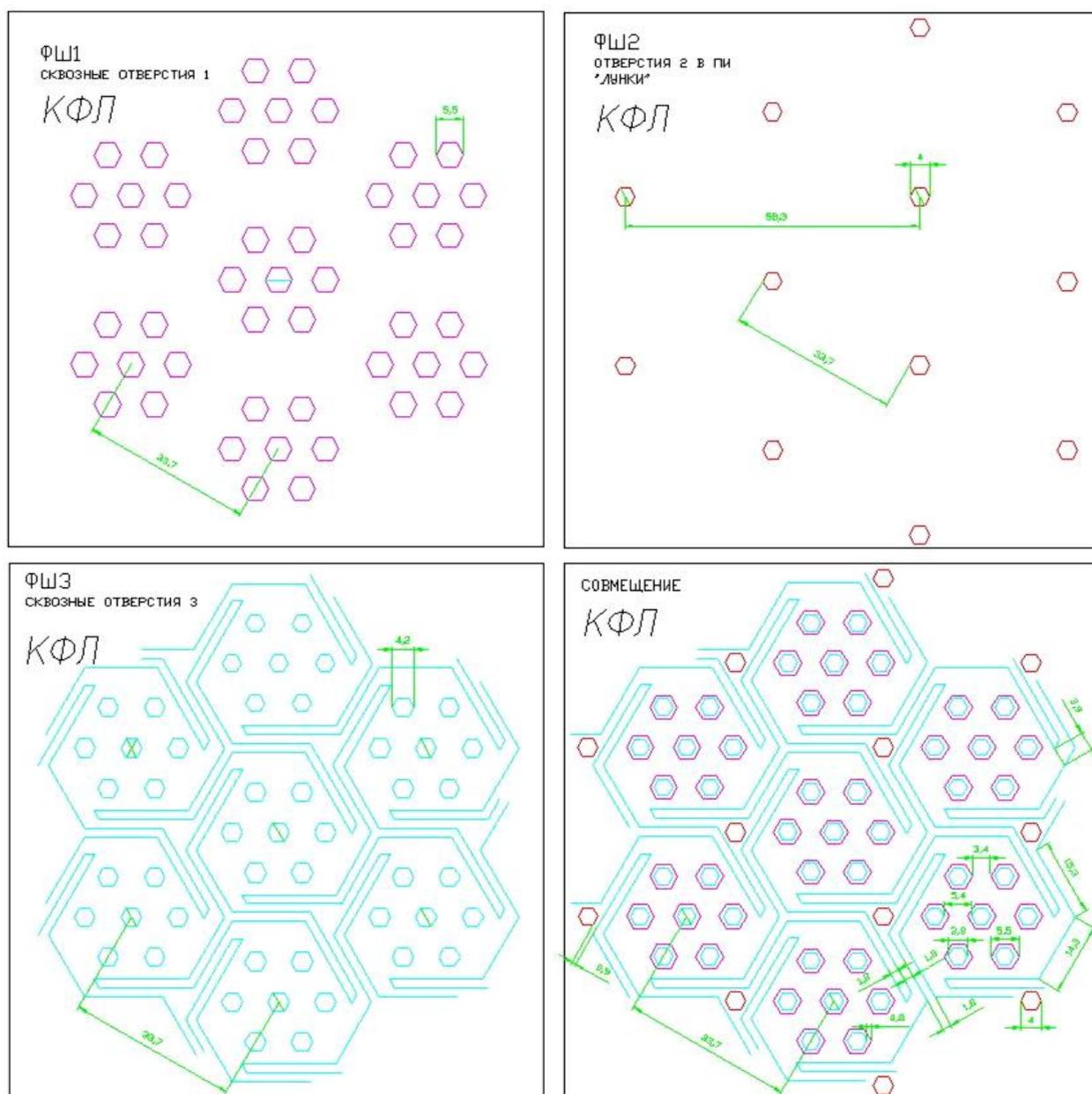
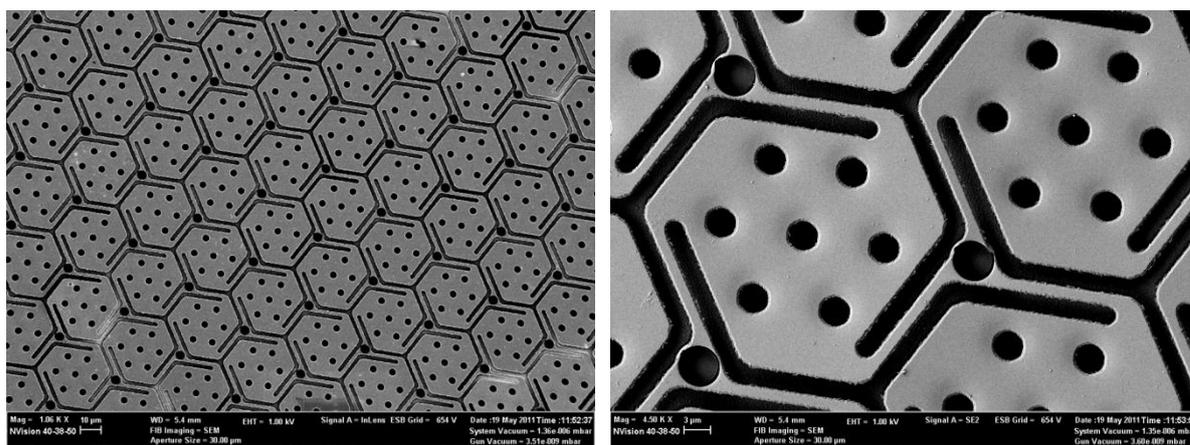


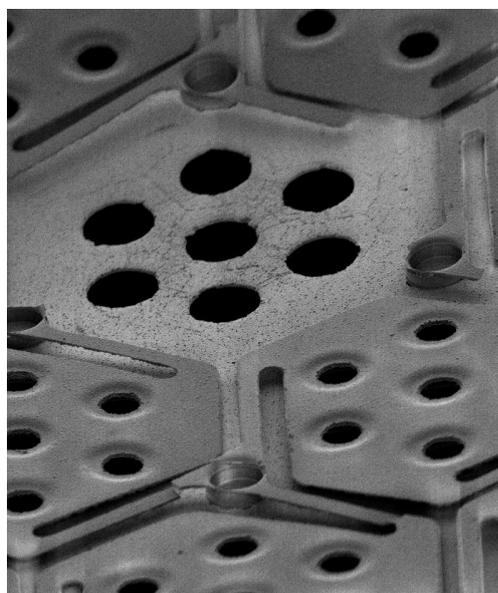
Рис. 68 Комплект из 3-х фотошаблонов для двухуровневой конструкции мишени с шестиугольным ЧЭ на трёх опорах.

Микромостиковые структуры на основе нитрида кремния ( $d=0,15$  мкм) расположены на ПИ плёнке ( $d=0,9$  мкм) на кольце  $\varnothing 18$  мм. Каждый ЧЭ расположен на трёх точках опоры на расстоянии около 2 мкм над ПИ несущей плёнкой. Видно, что после удаления жертвенного ПИ-слоя и снятия структур, приклеенных на металлические кольца, деформации весьма незначительны (на рис. 69в показан фрагмент умышленно повреждённой поверхности, чтобы увидеть качество вытравливания ПИ-слоя и сквозных отверстий).



(а)

(б)



(в)

Рис. 69 Микромостиковые структуры на основе нитрида кремния, толщиной 0,15 мкм. Шаг структуры – 34 мкм, длина опорной балки до каждой из трёх точек опоры – 15 мкм, ширина – 1,2 мкм.

Микрофотографии получены с помощью РЭМ Carl Zeiss Nvision 40, увеличение: а) 1060, б) 4500, в) 5200.

### **Компьютерное моделирование конструкции микромостиковых структур и стресс-анализ методом конечных элементов**

В успешном результате создания данной структуры помогло проведение на начальном этапе работ компьютерного моделирования и расчетов по оптимизация конструкции с использованием программных средств методом конечных элементов (FEMLAB, SolidWorks, Autodesk Inventor), в частности – стресс анализ и тепловые расчёты. На рис. 70 для иллюстрации представлен результат стресс анализа рассматриваемого ЧЭ (задан материал  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), показывающий наиболее напряженные участки конструкции и их деформации при механических воздействиях, перпендикулярных к поверхности пластины на микромостиковых опорах. Сравнение рис. 69 и рис. 70 говорит о совпадении механически слабых мест на реальной и модельной конструкции.

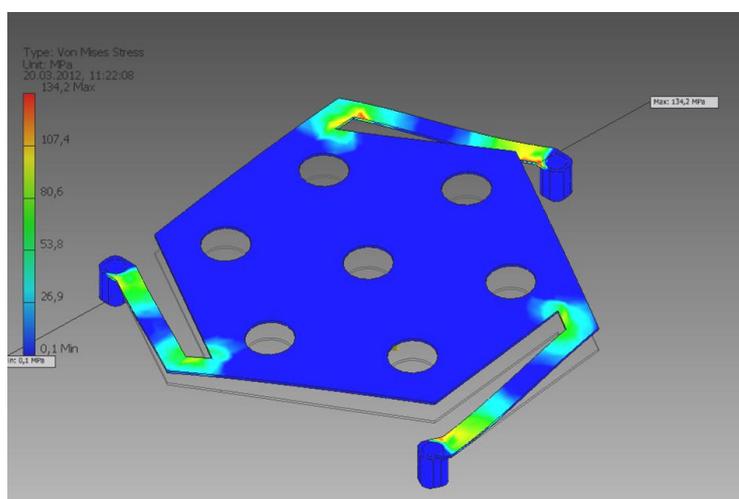


Рис. 70 Пример стресс анализа пикселя на трёх опорах из нитрида кремния методом конечных элементов, показывающий наиболее напряженные участки конструкции и их деформации при задании механических воздействий, перпендикулярных к поверхности ЧЭ.

Несмотря на большой объём проделанных работ и первые успешные результаты по созданию двухуровневой мишени, проведение её испытаний в пироЭОПе не дало положительного результата. Был зарегистрирован

значительно более слабый сигнал, чем для лучших мишеней плоской конструкции. Исследование двухуровневых структур методом РЭМ показало наличие тепловых закороток между  $\text{Si}_3\text{N}_4$  микромостиком и Al зеркалом после процесса формирования пироэлектрика ДФТА, что можно устранить увеличением вакуумного зазора и уменьшением толщины пироэлектрического слоя ДФТА при проведении дальнейших экспериментов.

#### **4.5.2 Способ и технологические приёмы изготовления мишени двухуровневой конструкции на основе микромостиковых 3D MEMS-структур**

При изготовлении рассматриваемых 3D MEMS структур использовались традиционные приёмы кремниевой микроэлектроники. На кремниевой пластине формировалась многослойная структура с промежуточным проведением процессов фотолитографии и травления, которые схематически показаны на рис.71.

В результате проведённых работ впервые получены образцы микромостиковых структур на основе слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,15 мкм на свободной тонкоплёночной мембране диаметром 18 мм и толщиной около 1 мкм, а не на монолитной жёсткой подложке. Шаг полученной структуры составлял 34 мкм, длина микромостиковых опор – 15 мкм, ширина - 1,2 мкм.

Разработан технологический маршрут изготовления подобных структур. Данные структуры могут быть использованы в качестве основы для изготовления мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя (пироЭОПа), а также одноэлементных приемников с улучшенными характеристиками. Использование принципа считывания сигнала, применённого в пироЭОПе, позволяет исключить формирование электрических контактов для каждого чувствительного элемента (ЧЭ), как в микроболометрических и пироэлектрических матрицах, а также предполагает максимальную теплоизоляцию чувствительной мишени от окружающего пространства. Кроме того, в широко используемых болометрических матрицах неизбежно непрерывное пропускание тока

через ЧЭ, что вызывает дополнительный его разогрев и соответствующие шумы, а в предлагаемом варианте такого недостатка нет.

Достижение предельно возможной теплоизоляции ЧЭ между собой, помимо уменьшения сечения и увеличения длины опорных балок микромостиков, возможно также за счёт использования новых теплоизолирующих материалов. Дальнейшие улучшения рассматриваемых конструкций за счёт применения новых материалов находятся на стадии разработки.

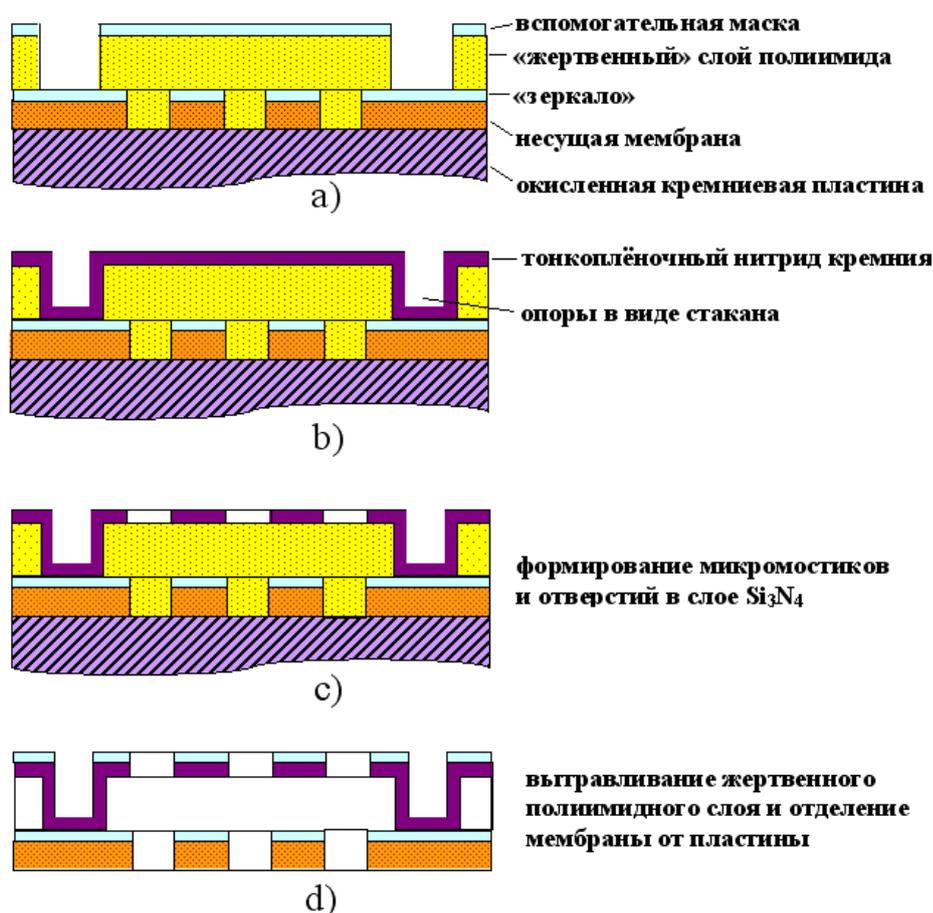


Рис. 71 Схема формирования  $\text{Si}_3\text{N}_4$  микромостиковых структур на свободной ПИ плёнке на металлическом кольце.

Одним из использованных методов нанесения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  для двухуровневой мишени являлось нанесение  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в условиях низкотемпературного электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) [123-126]. При нанесении аморфного нитрида кремния использовался реактор изображенный на рис. 72, с отдельной подачей моносилан-аргоновой

смеси и азота, сводящей к минимуму нежелательные побочные процессы зарастания кварцевого окна и стенок реактора, а также приводящей к максимальной эффективности атомизации поступающего азота.

В качестве источника энергии использовался магнетрон с рабочей частотой 2,45 GHz и мощностью 300 W. СВЧ излучение подавалось в реактор по прямоугольному волноводу (15×16 см) сквозь четвертьволновое кварцевое окно. Для поддержания условия ЭЦР, создавалось постоянное магнитное поле в 920G непосредственно под кварцевым окном и 875G в центре реактора. Последовательно соединенные турбомолекулярный и форвакуумный насосы, создавали начальный вакуум порядка  $10^{-6}$  Torr.

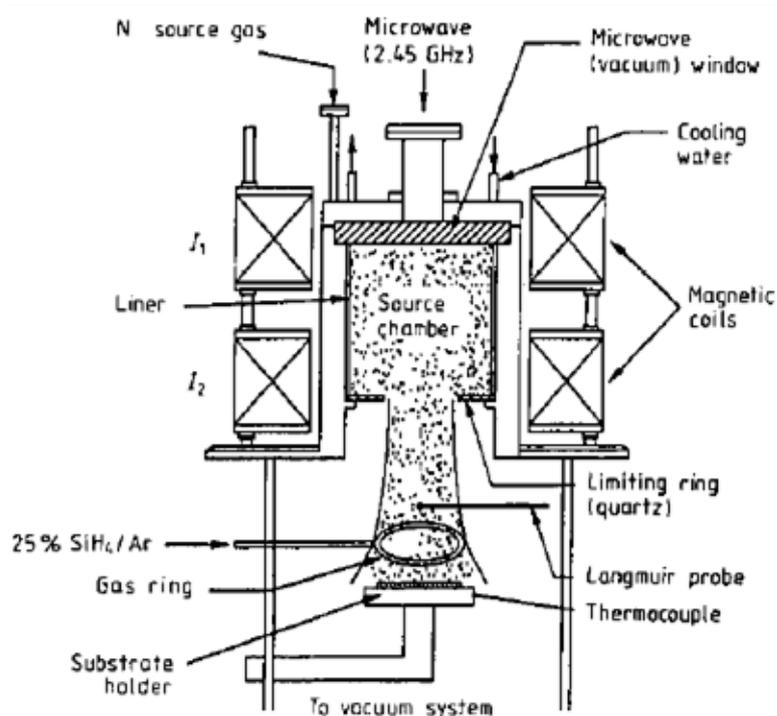


Рис. 72 Схема реактора для нанесения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в условиях низкотемпературного электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) (разработка ИПТМ РАН).

#### 4.6 Результаты испытаний изготовленных образцов пироЭОПов

На основе проведённых исследований впервые изготовлены образцы пироЭОПов (рис. 73а) на основе ДФТА ( $\lambda=8\div 14$  мкм, мишень  $\varnothing 18$  мм, число чувствительных элементов  $640\times 480$ ) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1, сплав 29НК), а также компактный тепловизор на основе пироЭОПа (рис. 73б).

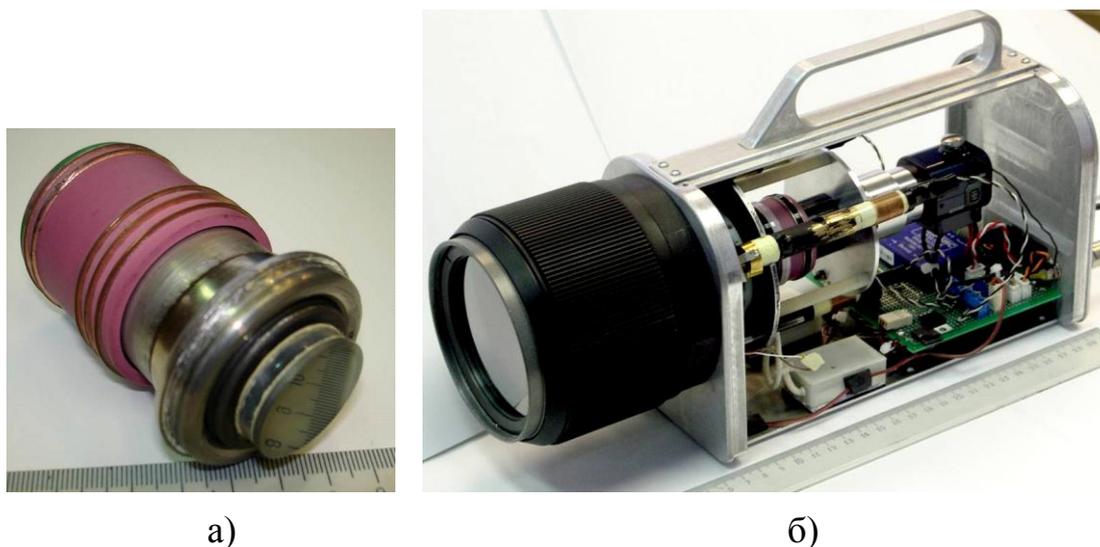


Рис. 73 а) действующий образец пироЭОПа с мишенью  $\varnothing 18$  мм на основе ДФТА в металло-керамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1; сплав 29НК); б) компактный тепловизор на основе пироЭОПа.

Изготовление действующего образца пироЭОПа с мишенью на основе ДФТА (шаг чувствительных элементов - 30 мкм) подтвердило результаты исследований и расчётов и позволило получить тепловое изображение с разрешением до  $320\times 240$  (при сравнительных испытаниях с микроболометрической матрицей) и температурной чувствительностью около 0,2 К в телевизионном формате (25 кадров в секунду) в режиме панорамирования (рис. 74) с использованием цифровой обработки [136].

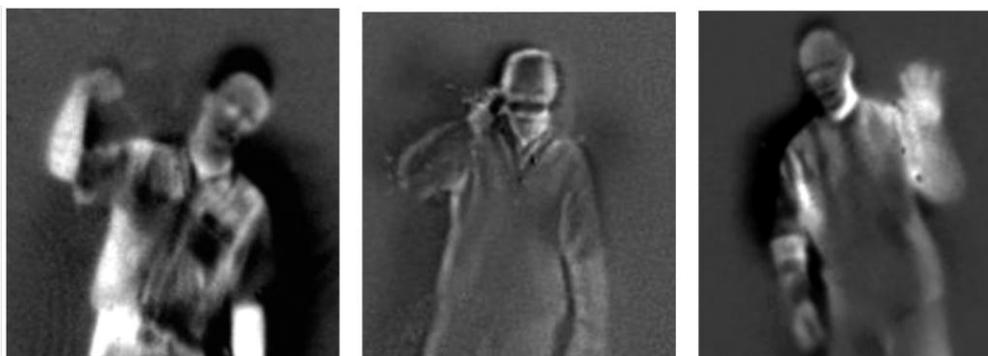


Рис. 74 Тепловые изображения, полученные на действующих образцах пироЭОПов с диаметром мишени 18 мм и рабочим спектральным диапазоном  $\lambda=8\div 14$  мкм (представлены отдельные кадры видео изображения с частотой 25 Гц).

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые для молекулы ДФТА с помощью квантово-химического моделирования структуры по методу *HF/MP2* в двойном дзета базисе *cc-pVDZ* (программный пакет GAUSSIAN) рассчитаны: двугранный угол, образуемый плоскостями фенильных групп  $\theta=62,1^{\circ}$ ; дипольный момент  $P=2,015$  Д; длины валентных связей:  $l(\text{C-C})=1,400\div 1,424$  Å;  $l(\text{C-N})=1,407\div 1,419$  Å;  $l(\text{C-H})=1,096\div 1,098$  Å; величины валентных углов для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы:  $\omega(\text{C-N-H})=110,369^{\circ}\div 111,821^{\circ}$ ;  $\omega(\text{H-N-H})=108,108^{\circ}\div 108,539^{\circ}$ ; зависимость энергии молекулы ДФТА от значений двугранного угла  $\theta$ . Проведённый частотный анализ в геометрии минимума показал, что с торсионной степенью свободы молекулы связаны волновые числа:  $\nu=60,07$  см<sup>-1</sup> и  $\nu=90,12$  см<sup>-1</sup>. На основе проведённых расчётов обоснован механизм возникновения пироэлектрических свойств ДФТА, обусловленный ангармонизмом тепловых вращательных колебаний фенильных групп молекулы относительно соединяющей их связи.

2. Впервые разработан метод получения пироэлектрических плёнок ДФТА ( $d=0,5\div 2$  мкм) путём вакуумного термического напыления плёнок с последующей их кристаллизацией в парах толуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  на подложке ПИ (лак электроизоляционный АД-9103 ИС, ТУ 6-19-247-84;  $d=0,5\div 1$  мкм,  $\varnothing 18$  мм) с системой отверстий (минимальный размер до 1,8 мкм) и

перемычками между элементами структуры (минимальная ширина до 1 мкм).

3. Разработаны основы технологии изготовления многослойной мишени пироЭОПа с использованием пироэлектрического слоя ДФТА на несущей ПИ плёнке (лак АД-9103 ИС,  $d=0,5\div 1$  мкм) и числом ЧЭ  $640\times 480$ . Для изготовления мишени пироЭОПа на металлическом кольце (сталь 12Х18Н10Т,  $\varnothing 18$  мм) использованы процессы нанесения ПИ методом центрифугирования, фотолитографии, вакуумного напыления (ДФТА, W, NiCr, Al), плазмохимического травления (ПИ, W,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и осаждения ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), жидкостного химического травления ( $\text{SiO}_2$ ), формирования пироэлектрических плёнок ДФТА.

4. С помощью методов оптической микроскопии, РЭМ, ИК-Фурье-спектроскопии, РФА исследованы свойства тонкоплёночных структур на основе ДФТА, ПИ, W, NiCr,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Установлено, что пленки ДФТА, обладающие максимальным пирокоэффициентом  $p$ , имеют сферолитные поликристаллические структуры. Анализ данных квантово-химического моделирования, исследования структуры плёнок ДФТА (РЭМ, РФА) и измерения пироэлектрических свойств мишеней показали, что максимальная пироэлектрическая чувствительность мишени (пирокоэффициент  $p=(0,2\div 0,5)\cdot 10^4$  Кл/( $\text{м}^2\cdot\text{К}$ )) характерна для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки (длина около 1 мкм, поперечный размер порядка 100 нм). Исследование плёнок ДФТА методом ИК-Фурье-спектроскопии показало, что полосы поглощения  $\nu=1680\div 1450$   $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связей (-C=N-) и (-C=C-), полосы в области  $\nu=3500\div 3300$   $\text{см}^{-1}$  - валентным колебаниям первичных аминов (R-NH<sub>2</sub>), валентные колебания ароматического кольца дают поглощение в области  $\nu=1600\div 1440$   $\text{см}^{-1}$ . С помощью методов РФА и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что в процессе вакуумного напыления и последующей кристаллизации в парах толуола, химических превращений ДФТА не происходит. Сравнение структуры кристаллизованных тонких плёнок и исходного порошка ДФТА (РФА) показало, что основные параметры

решётки в обоих случаях близки: решётка моноклинная;  $a=6,13\pm 0,01$  Å;  $b=13,77\pm 0,02$  Å;  $c=13,95\pm 0,02$  Å;  $\gamma=102,4^0\pm 0,1^0$  (JCPDS-04-0783).

5. С помощью метода конечных элементов проведено моделирование тепловых процессов с временной зависимостью (программный пакет Femlab 3.1, решение параболического уравнения теплопроводности с граничными условиями Дирихле). На основе проведённых расчётов с учётом свойств ПИ, W, NiCr, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ДФТА (теплопроводность, объёмная теплоёмкость, толщина слоя) и задания рисунка топологии мишени разработаны варианты конструкции мишени на основе ДФТА с улучшенной тепловой развязкой между ЧЭ. По результатам моделирования процесса разогрева ЧЭ для оптимальных вариантов конструкции определено, что за время телевизионного кадра (0,04 с) рост температуры ЧЭ выходит на насыщение (тепловая постоянная времени  $\tau < 40$  мс), что обеспечивает работу пироЭОПа в телевизионном формате.

6. Впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda=8\div 14$  мкм, мишень  $\varnothing 18$  мм, число ЧЭ 640x480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-керамика ВК94-1, сплав 29НК) и компактный тепловизор, с помощью которого получено ИК изображение с разрешением до 320x240 и температурной чувствительностью 0,2 К в режиме панорамирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Виленчик Л.С., Брюхневич Г.И., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь — новый принцип преобразования инфракрасного излучения 8—14 мкм в видимое изображение без охлаждения // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. г. Москва. №1, 2007 г., с. 45-49 (**в перечне ВАК**).
2. Романов А.Н., Гуларян С.К., Зорин С.М., Козлов В.В., Гончаренко Б.Г., Салов В.Д., Молекулярная структура дифенил-2,2',4,4'-тетраамина и природа пироэлектрических свойств тонких плёнок на его основе [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2014 г., № 2. —

Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2014/2337/> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус. **(в перечне ВАК)**.

3. Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Салов В.Д., Зорин С.М., Виленчик Л.С., Антипов В.А., Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения // Пат. РФ № 2325725, заявл. 10.06.2006 г., опубл. 27.05.2008г., Бюл. № 15.

4. Гончаренко Б.Г., Жуков А.А., Зорин С.М., Козлов В.В., Корпухин А.С., Салов В.Д., Моделирование конструкции и способ изготовления 3D MEMS структур тепловых приёмников инфракрасного излучения // Нано- и микросистемная техника, № 8, 2015 г., с. 10-15 **(в перечне ВАК)**.

5. Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Брюхневич Г.И., Салов В.Д., Вараксин Г.А., Карташов С.Ю., Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения с чувствительным элементом в виде пластины на опорах // Пат. РФ № 2345440, заявл. 27.02.2007г., опубл. 27.01.2009 г., Бюл. №3.

6. Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Салов В.Д., Зорин С.М., Корпухин А.С., Козлов В.В., Микромостиковые структуры для чувствительных элементов мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя // Труды 22-ой Международной научно-технической конференции «Современное телевидение и радиоэлектроника», г. Москва, 2014 г., с. 53-58.

7. Брюхневич Г.И., Л.С. Виленчик, Б.Г. Гончаренко, С.М. Зорин, Салов В.Д., Компьютерное моделирование тепловых процессов, протекающих на тонкоплёночной мишени пироЭОПа // Труды 14-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г. Москва, 2006 г., с. 34-36.

8. Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Растровый приёмник инфракрасного изображения с внутренним усилением // Пат. РФ № 2431120, заявл. 20.04.2011 г., опубл. 10.10.2011 г., Бюл. № 28.

9. Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Тепловизор на основе растрового приёмника инфракрасного изображения с внутренним усилением // Пат. РФ на полезную модель № 91471, заявл. 14.10.2009 г., опубл. 10.02.2010 г., Бюл. № 4.
10. Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Жуков А.А., Зорин С.М., Плешков Г.М., Салов В.Д., Трайнис Т.П., Четверов Ю.С., ПироЭОП – неохлаждаемый электронно-оптический преобразователь, работающий в диапазоне длин волн излучения 8-14 мкм // Материалы Международной научно-практической конференции INTERMATIC-2003, МИРЭА, г. Москва, 2003 г.
11. Брюхневич Г.И., Воронкова Н.П., Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Савоскин В.И., Разин А.И., Плешков Г.М., Трайнис Т.П., Тепловизор высокой четкости на основе пироэлектрического электронно-оптического преобразователя // Труды 12-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г. Москва, 2004 г., с. 45-47.
12. Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Салов В.Д., Зорин С.М., Варакин Г.А., Карташов С.Ю., Способ изготовления пироэлектрического электронно-оптического преобразователя изображения и высоковакуумная установка, реализующая этот способ // Пат. РФ № 2345439, заявл. 17.03.2005 г., опубл. 27.01.2009 г., Бюл. № 3.
13. Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Круглова Л.В., Савоскин В.И., Салов В.Д., ОКР по теме «Разработка и производство тепловизоров на основе принципиально новых пироэлектрических преобразователей для технической диагностики» // Научно-технический отчёт, номер государственной регистрации № 0120.0601555, г.Москва, 2006г.
14. Niklaus F., Vieider C., Jakobsen H., MEMS-Based Uncooled Infrared Bolometer Arrays – A Review // MEMS/MOEMS Technologies and Applications III, Proc. of SPIE Vol. 6836, 68360D, 2007, 15p.
15. Хадсон Р., Инфракрасные системы // М.: Мир, 1972, 534 с.
16. Ллойд Дж., Системы тепловидения // М.: Мир, 1987, 414 с.

17. Госсорг Ж., Инфракрасная термография. Основы, техника, применение // М.: Мир, 1988.
18. Криксунов Л.З., Падалко Г.А., Тепловизоры (справочник) // Киев, Техніка, 1987.
19. Филачев А.М., Тришенков М.А., Таубкин И.И., Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы // М.: Физматкнига, 2005, 384 с.
20. Козелкин В.В., Усольцев И.Ф., Основы инфракрасной техники // М.: Машиностроение, 1974, 336 с.
21. Тарасов В.В., Якушенков Ю.Г., Инфракрасные системы «смотрящего» типа // М.: Логос, 2004, 444с.
22. Мирошников М.М., Теоретические основы оптико-электронных приборов // Л.: Машиностроение, 1977, 600с.
23. Формозов Б. Н., Аэрокосмические фотоприемные устройства в видимом и инфракрасном диапазонах // Учеб. пособие / СПбГУАП. СПб., 2002. 120 с.
24. Криксунов Л.З., Приборы ночного видения // Киев, Техніка, 1975, 216 с.
25. Klipstein P., Mizrahi U., Fraenkel R., Shtrichman I., Status of Cooled and Uncooled Infrared Detectors at SCD, Israel // Defence Science Journal, Vol. 63, No. 6, November 2013, pp. 555-570
26. Тришенков М.А., Таубкин И.И., Филачев А.М., Твердотельная фотоэлектроника: сегодня и завтра // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. Выпуск 1(224), 2010, с. 31-44.
27. Овсяк В.Н., Шашкин В.В., Демьяненко М.А., Фомин Б.И., Васильева Л.Л., Соловьев А.П., Неохлаждаемые матричные микроболометрические приемники ИК излучения на основе золь-гель  $VO_x$  // Прикладная физика, 2005, №6, с.114-117.
28. Tissot J.L., IR detection with uncooled focal plane arrays. State-of-the art and trends // Opto-Electronics Review 12(1), 105–109, 2004.
29. 1. Digregorio B. E., Jones W. D., Infrared vision systems are set to become standard in high-end cars // Spectrum, IEEE., March 2006, V. 43. Iss. 3. P. 20-21.

30. Певцов Е., Чернокожин В., Матричные ИК-приемники для малогабаритных тепловизионных камер // Электронные компоненты, 2001, №1, с.32-36, №2, с.30-34, №3, с.12-20.
31. Rogalski A., History of infrared detectors // Opto–Electron. Rev., 20, no. 3, 2012, p. 279–308.
32. McCaffrey T., Perspectives from a Detector Manufacturer // National Institute of Standards and Technology Special Publication 1040, APPENDIX 3.F, Raytheon Commercial Infrared, June 2005, P. 39-40.
33. Muralt P., Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films // Reports on Progress in Physics, Vol.64, 2001, P. 1339-1388.
34. Hanson C., Beratan H., Arbutnot D., Uncooled Thermal Imaging with Thin-Film Ferroelectric Detectors // Proc. of SPIE Vol. 6940, 694025, 2008, 12 p.
35. Henini M., Razeghi M., Handbook of Infrared Detection Technologies // Elsevier, 2002, 518 p.
36. Kruse Paul W., Uncooled Thermal Imaging Arrays, Systems, and Applications // SPIE Press Book, Vol: TT51, Bellingham, WA, 2001, 110 p.
37. Ruffner J., Clem P., Tuttle B., Brinker C., Warren W., et al., Uncooled Thin Film Pyroelectric IR Detector with Aerogel Thermal Isolation // SANDIA REPORT, SAND98-0138, Distribution Category UC-706, Unlimited Release, Printed January 1998, 26 p.
38. Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Капралов А.А., Смирнова Е.П., Сотникова Г.Ю., Сотников А.В., Сегнетоэлектрики-релаксоры как материалы для ИК фотоприёмников // Журнал технической физики, 2004, том 74, вып. 9, с.72-76.
39. Демьяненко М.А., Фомин Б.И., Есаев Д.Г., Овсяк В.Н, Васильева Л.Л., Волков С.А., Марчишин И.В., Четверов Ю.С., Здобников А.Е., Кудрявцев П.Н., Володин Е.Б., Ермолов А.Е., Усов П.П., Чесноков В.П., Машевич П.Р., Неохлаждаемое микроболометрическое фотоприемное устройство форматом 320x240 на основе золь-гель  $VO_x$  // Тезисы докладов XX Международной конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения, г. Москва, май 2008, с. 25.

40. Демьяненко М. А., Фомин Б. И., Васильева Л. Л., Волков С. А., Марчишин И. В., Есаев Д. Г., Овсяк В. Н., Дшхунян В. Л., Володин Е. Б., Ермолов А. В., Усов П. П., Чесноков В. П., Четверов Ю. С., Кудрявцев П. Н., Здобников А. Е., Игнатов А. А., Неохлаждаемое микроболометрическое фотоприемное устройство формата 320x240 на основе золь-гель VOx // Прикладная физика, 2010, № 4. с. 124—130.
41. United State Patent № 5,367,167, Nov. 22, 1994.
42. Mottin E., Bain A., Martin J.L., Ouvrier-Buffet J.L., Bisotto S., Yon J.J., Tissot J.L., Uncooled amorphous silicon technology enhancement for 25 $\mu$ m pixel pitch achievement // Infrared Technology and Applications XXVIII, SPIE Vol. 4820, 2002, 8 p.
43. Hanson C., Ajmera S., Brady J., Fagan T., McCardel W., Morgan D., Schimert T., Syllaios A., Taylor M., Small Pixel a-Si/a-SiGe Bolometer Focal Plane Array Technology at L-3 Communications // Proc. of SPIE Vol. 7660, 76600R, 2010, 8 p.
44. Li Ch., Skidmore G., Howard C., Clarke E., Han C. J., Advancement in 17 Micron Pixel Pitch Uncooled Focal Plane Arrays // Infrared Technology and Applications XXXV, Proc. of SPIE Vol. 7298, 72980S, 2009, 11 p.
45. Tissot J.L., Durand A., Garret Th., Minassian C., Robert P., Tinnes S., Vilain M., High performance Uncooled amorphous silicon VGA IRFPA with 17 $\mu$ m pixel-pitch // Infrared Technology and Applications XXXVI, Proc. of SPIE Vol. 7660, 76600T, 2010, 7p.
46. Trouilleau C., Fièque B., Noblet S., Giner F., Pochic D., Durand A., Robert P., Cortial S., Vilain M., Tissot J.L., Yon JJ., High-performance uncooled amorphous silicon TEC less XGA IRFPA with 17 $\mu$ m pixel-pitch // Infrared technologies and applications XXXV, Proc. SPIE 7298, 2009, 6 p.
47. Blackwell R., Lacroix D., Bach T., Ishii J., Hyland S., Dumas T., Carpenter S., Chan S., Sujlana B., 17  $\mu$ m Microbolometer FPA Technology at BAE Systems // Infrared Technology and Applications XXXV, Proc. of SPIE Vol. 7298, 72980P, 2009, 6 p.

48. Radford W., Murphy D., Finch A., Hay K., Kennedy A., Ray M., Sayed A., et al., Sensitivity Improvements in Uncooled Microbolometer FPAS // Proceedings of SPIE 3698, 119-30, 1999.
49. Mizrahi U., Fraenkel A., Bykov L., Giladi A., Adin A., Ilan E., Shiloah N., Malkinson E., Zabar Y., Seter D., Nakash R., Kopolovich Z., Uncooled Detector Development Program at SCD // Infrared Technology and Applications XXXI, Proc. of SPIE Vol. 5783 (SPIE, Bellingham, WA), 2005, p. 551-558.
50. Брашеван Ю.В., Зинис К.А., Утенков А.А., Чернокожин В.В., Певцов Е.Ф., Пыжов Ю.А., Шубин А.А., Коррекция неоднородности характеристик многоэлементных кремниевых приемников // Тепловидение: Межотраслевой сб. научн. тр. (№13) / Моск. Гос. ин-т радиотехники, электроники и автоматики. М., 2000. - Стр. 144-148.
51. Hunter S., Maurer G., Simelgor G., Radhakrishnan S., Gray J., Bachir K., Pennell T., Bauer M., Jagadish U., Development and optimization of microcantilever based IR imaging arrays // Proc. of SPIE Vol. 6940, 694013, 2008, 12 p.
52. Ferhanoglu O., Toy M., Urey H., Parylene based Uncooled Thermomechanical Array // Infrared Technology and Applications XXXV, Proc. of SPIE Vol. 7298, 72980H, 2009, 8 p.
53. Kwon I. W., Kim J. E., Hwang C. H., Lee Y. S., Lee H. C., A high fill-factor uncooled infrared detector with low noise characteristic // Infrared Technology and Applications XXXIV, Proc. of SPIE Vol. 6940, 694014, 2008, 10 p.
54. Hunter S., Maurer G., Jiang Lijun, Simelgor G., High sensitivity uncooled microcantilever infrared imaging arrays // Infrared Technology and Applications XXXII, Proc. of SPIE Vol. 6206, 2006, 12 p.
55. Hunter S., Maurer G., Simelgor G., Radhakrishnan S., Gray J., High sensitivity 25 $\mu$ m and 50 $\mu$ m pitch microcantilever IR imaging arrays // Infrared Technology and Applications XXXIII, Proc. of SPIE Vol. 6542, 2007, 13 p.
56. Senturia Stephen D., Microsystem Design // Kluwer Academic Publishers, 2001, 720 p.

57. Torun H., Urey H., Uncooled Thermo-mechanical Detector Array with Optical Readout // Opto-Electronics Review, Vol. 14 (1), 2006, p. 55–60.
58. Datskos P.G., Lavrik N.V., Rajic S., Performance of uncooled microcantilever thermal detectors // Review of Scientific Instruments, vol. 75, no. 4, 2004.
59. Shaver P.J., Bimetal Strip Hydrogen Gas Sensor // Rev. Sci. Instrum., 1969, 40, p. 901-905.
60. Young W.C., Roark's Formulas for Stress and Strain // Sixth ed., New York: McGraw-Hill, 1989, 852 p.
61. Akin T., 10 CMOS-based Thermal Sensors // Advanced Micro and Nanosystems. Vol. 2. CMOS – MEMS, 2005, p. 479-512
61. Yoshiaki Nakata, Masaru Inohara, Radiation Thermometer IT-460 with the Fastest Thermopile // Readout, English Edition No.12 September 2008, p. 90-93.
62. Wu H., Grabarnik S., Emadi A., G. de Graaf, Wolffenbuttel R. F., Characterization of thermal cross-talk in a MEMS-based thermopile detector array // JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 19, 074022, 2009, 7p.
63. Eminoglu S., Tanrikulu M., Akin T., A Low-Cost 128x128 Uncooled Infrared Detector Array in CMOS Process // Journal of microelectromechanical systems, Vol. 17, No. 1, February 2008, p. 20-30.
64. Wu H., Grabarnik S., Emadi A., G. de Graaf, Wolffenbuttel R. F., A thermopile detector array with scaled TE elements for use in an integrated IR microspectrometer // JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 18, 064017, 2008, 7p.
65. Дрождин С.Н., Физические основы пироэлектричества // Соросовский Образовательный журнал, №12, 1998, с. 94-100.
66. Зингер Б., Теория и качественные показатели пироэлектрических передающих трубок // Достижения в технике передачи и воспроизведения изображений, т. 3, под редакцией Кейзана Б., М.: Мир, 1980, с. 16.
67. Пасынков В.В., Сорокин В.С., Материалы электронной техники // Учебник для студ. Вузов, - М.:Высш. шк., 1986, 367с.

68. Струков Б.А., Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский Образовательный Журнал, № 12, 1996, с. 95-101.
69. Струков Б.А., Пироэлектрические материалы: свойства и применения // Соросовский Образовательный журнал, №5, 1998, с. 96-101.
70. Певцов Е.Ф., Пироэлектрические тонкие пленки и их применение в многоэлементных интегральных приемниках: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.27.01 / Е. Ф. Певцов. - М., 1997. - 199 с.
71. Плешков Г.М., Чаянов Б.А., Тепловые приемники излучения // Материалы всесоюзного семинара по тепловым приемникам излучения, Москва, октябрь 1977 / Ленинград: ГСИ, 1978. - С. 26-29.
72. Нгуен Хонг Вьет, Зорин С.М., Козлов В.В., Нгуен Куанг Тхьон, Исследование процессов окисления полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева // Журнал «Электромагнитные волны и электронные системы» №2, 2014 г., с. 57-61 (в перечне ВАК).
73. V'et N.Ch, Zorin S.M., Kozlov V.V., Kostishyn V.G., Kozitov L.V., Polyacrylonitrile chemical structure transformations under infra-red heating // Materials XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials», Part 2, Ust-Kamenogorsk, May 20-23, 2015, pp. 79-83.
74. Golovacheva A.Y., Romanov A.N., Sulimov V.B., Ab Initio Calculation of Torsion and Inversion Barriers of the Amino Group in Aminopyrimidines // J. Phys. Chem. A, 2005, 109 (14), pp. 3244–3249.
75. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах // Учебное пособие, Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004.- 150 с.
76. Серба П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф., Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN // Учебное пособие по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012, 100 с.
77. Ширяев А.К. Квантовая механика и квантовая химия // Учеб.-метод. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – 119 с.: ил.
78. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Чаянов Б.А., Молекулярная и кристаллическая структура 22'44'-тетрааминодифенила

при температуре - 120°C // Кристаллография, Том 28, Вып. 2, 1983г., с. 286 – 290.

79. Буш А.А., Пироэлектрический эффект и его применения // Учебное пособие МГИРЭА, Москва, 2005. -212с.

80. Вундерлих Б. Физика макромолекул // Пер. с англ.- М.: Мир, 1976.- 623 с.

81. Певцов Е.Ф., Сигов А.С., Малето М.И., Свотина А.П., Комплексные измерения электрофизических характеристик структур на основе сегнетоэлектрических тонких пленок // Тонкие пленки в оптике и электронике. Часть 2. Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике», г. Харьков, Украина, 2002 г., с. 166-170.

82. Способ изготовления пироэлектрического электронно-оптического преобразователя изображения и высоковакуумная установка, реализующая этот способ: пат. № 2345439 Рос. Федерация: МПК Н 01 J 31/50/ Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Салов В.Д., Зорин С.М., Варакин Г.А., Карташов С.Ю.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Инфраоптик». - № 2005107455/09; заявл. 17.03.2005 г., опубл. 27.01.2009 г., Бюл. № 3.

83. Шубников А.В., Парвов В.Ф., Зарождение и рост кристаллов // М.: Наука, 1969, 74 с.

84. Зорин С.М., Киселев П.Н., Мартынов В.Н., Получение и свойства тонких пленок  $CdSe_{1-x}Te_x$  // Неорганические материалы, 1992 г. Т.28. N12. с. 2409-2413 (в перечне ВАК).

85. Третьяков Ю.Д., Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал, Химия, №11, 1998 г., с. 96 - 102.

86. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г., Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении // ЖВХО, т.36, н.6, 1991, с.265.

87. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г., Проблемы и перспективы развития материалов // ЖВХО, т.36, н.6, 1991, (введение к номеру).

88. Николис Г., Пригожин И., Познание сложного, М.:Мир, 1990, 341 с.

89. А.Баблюянец, Молекулы, динамика и жизнь, М.:Мир, 1990, 373 с.

90. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А., Синергетика и фракталы в материаловедении // М.: Наука, 1994.
91. Шаскольская М.П., Кристаллы // М.:Наука,1978.
92. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П., Основы кристаллофизики // М.:Наука, глав. ред. ф.-м. лит.,1979.
93. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н., Рентгенографический и электронно-оптический анализ // Москва, МИСиС, 1994.- 328 с.
94. Гвоздева Н.П., Кульянова В.И., Леушина Т.М., Физическая оптика // Учебник для учащихся средних специальных учебных заведений, - М.: Машиностроение, 1991, 304с.
95. Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Салов В.Д., Зорин С.М., Виленчик Л.С., Антипов В.А., Пирозэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения // Патент Российской Федерации на изобретение № 2325725, приоритет от 27.12.2004г., заявл. 10.06.2006; опубл. 27.05.2008, Бюл. № 15.
96. Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Брюхневич Г.И., Салов В.Д., Вараксин Г.А., Карташов С.Ю, Пирозэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения с чувствительным элементом в виде пластины на опорах // Патент Российской Федерации на изобретение № 2345440, приоритет от 17.08.2005г., заявл. 27.02.2007; опубл. 27.01.2009, Бюл. №3.
97. Silberg Paul A., Infrared Absorption of Three-Layer Films // J. Opt. Soc. Amer., Vol. 47, 1957, pp. 575-578.
98. Parsons A.D., Pedder D.J., Thin-film absorber structures for advanced thermal detectors // J. Vac. Sci. Technol., May/June 1988, pp. 1686 – 1689.
99. Monzon J.J., Sanchez-Soto L.L., Optical performance of absorber structures for thermal detectors // Applied Optics, Vol. 33, № 22, 1994, pp. 5137 -5141.
100. Жуков А. А., Здобников А. Е., Клемин С. Н., Тарасов В. В., Филатов Л. А., Четверов Ю. С., Особенности поглощения ИК-излучения в тонких полиимидных структурах и микроболометрический приемник на их основе // Прикладная физика, 2002, № 4, с. 157-161.

101. Tanrikulu M. Y., Civitci F., Akin T., A New Method to Estimate the Absorption Coefficient for Uncooled Infrared Detectors // Proc. of SPIE Vol. 6940, 694027, 2008, 7 p.
102. Shapoval S., Gurtovoi V., Kovalchuk A., Eastman L., Vertjachih A., Gaquiere C., Theron D., Improvement of conductivity and breakdown characteristics of AlGaIn/GaN HEMT structures in passivation experiments // St. Petersburg, Russian Federation, 2003 (The International Society for Optical Engineering), p. 90.
103. Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Олихов И.М., Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (варианты) // Патент Российской Федерации № 2160479, опубликован 10.12.2000.
104. Брюхневич Г.И., Воронкова Н.П., Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Савоскин В.И., Разин А.И., Плешков Г.М., Трайнис Т.П., Тепловизор высокой четкости на основе пироэлектрического электронно-оптического преобразователя // Труды 12-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г. Москва, 2004г, с.45-47.
105. Валиев К.А., Маишев Ю.П., Шевчук С.Л., Реактивный ионно-лучевой синтез тонких плёнок непосредственно из пучков ионов // Физическая инженерия поверхности, Т.1, №1, 2003, с.27-33.
106. Берковский А.Г., Гаванин В.А., Зайдель И.Н., Вакуумные фотоэлектронные приборы // М.: Энергия, 1976, 344 с.
107. Бессонов М.П., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А., Полиимиды — класс термостойких полимеров // Л.: Наука, 1983,— 328 с.
108. Oji H., Nishiyama R., Ichikawa J., Kawakami Y., Hamada Y., Okamoto T., Ogawa K., Namba H., Tominaga T., Kimura S., Thermal Imidization Reaction of PMDA-ODA Polyimide Studied by NEXAFS Spectroscopy // Memoirs of the SR Center Ritsumeikan University, Vol.8, 2006.
109. Kurabayashi K., Asheghi M., Touzelbaev M., Goodson K. E., Measurement of the Thermal Conductivity Anisotropy in Polyimide Films //

IEEE Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 8, No. 2, June 1999, p. 180-191.

110. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М., Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы // Л.: Химия, 1977, 214 с.

111. Кардаш И.Е., Пибалк А.В., Праведников А.В., Химия и применение поли-п-ксилиленов // В кн.: Итоги науки и техники. С. Химия и технология высокомолекулярных соединений, М.: ВИНТИ, 1984, т.19.

112. Kuntner J., Jachimowicz A., Kohl F., Jakoby B., Determining the thin-film thermal conductivity of low temperature PECVD silicon nitride // Proceedings EUROSENSORS 2006, Vol. II (2006), ISBN: 91-631-9280-2; 388 - 389.

113. Eriksson P., Andersson J. Y., Stemme G., Thermal characterization of surface-micromachined silicon nitride membranes for thermal infrared detectors // Journal of Microelectromechanical Systems, 6, 1997, pp. 55-61.

114. Словецкий Д.И., Механизмы плазмохимического травления материалов // Сб. трудов "Плазмохимия-99", г. Иваново, 1999, с.33-45.

115. Стогний А.И., Ореховская Т.И., Тимошков Ю.В., Корякин С.В., О формировании объемных элементов микроэлектромеханических систем в полиимиде методом реактивного ионно-лучевого травления // Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 3, с. 7 -12.

116. Жукова С.А., Жуков А.А., Четверов Ю.С., Особенности плазмохимического травления полимерных слоёв в микро- и наноразмерных зазорах // Материалы IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, 2005 г., с. 184 - 187.

117. Babaevsky Petr G., Zhukov Andrey A., Zhukova Svetlana A., Tchetterov Yury S., Shapoval Sergei Y., Polyimide coating texture development by ECR-plasma etching // Sixth Seminar on Problems of Theoretical and Applied Electron and Ion Optics, Proceedings of SPIE Volume: 5398, 2004, p. 166-171.

106. Wydeven T., Johnson C.C., Golub M.A. Plasma etching of poly N,N'-(p,p'-oxydiphenylene) pyromellitimide film and photo/thermal degradation of etched and unetched film // American Chem. Soc. Symp. Ser.- 1979,- V.108.- p.299-314.

118. Гильман А.Б., Потапов В.К. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Прикладная физика.-1995.-Вып.3-4.-с.14-21
119. Гриневич В.И., Максимов А. И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме // В Сб. "Применение низкотемпературной плазмы в химии" под ред. Л.С. Полака .- М.: Наука, 1981, С. 135-169.
120. Popov O., Shapoval S., Yoder M., 2.45 GHz microwave plasmas at magnetic fields below ECR // Plasma Sources, Science and Technology, 1 (1), 1992, 7.
121. Shapoval S., Application of the ECR-plasma enhanced deposition and etching in technology of nanostructures // Science for Engineering (Russian) (Наука производству), No. 3 (16), 1999, 7.
122. Shapoval S., Geim A., Dubonos S., Grigorieva I., Novoselov K., Zhukov A., "Gecko-style" dry adhesives on flexible substrate // 12th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology, June 21-25, 2004, St.Petersburg, Russia, p.201-202
123. Shapoval S.Y., Petrashov V.T., Popov O.A., Yoder M.D., Maciel P.D., Lok C.K.C., Electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition of large area uniform silicon nitride films // J.Vac.Sci.Technol., A (6), 1991, 3071.
124. Shapoval S., Gurtovoi V., Kovalchuk A., Gaquire C., ECR-silicon nitride passivation of III-V transistors // WOCSDICE-2001, Italy, 2001, 163.
125. Бардин А.А., Ковальчук А.В., Шаповал С.Ю., Низкотемпературное ЭЦР-плазменное нанесение нитрида кремния на полимерные пленки // Всероссийская научная конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2004: материалы, Петрозаводск, Россия, 28-30 июня 2004, стр. 112-116
126. Шаповал С., Копецкий Ч., Бальвинский О., Осаждение слоев нитрида кремния с использованием удерживаемой магнитным полем СВЧ-плазмы в условиях, близких к электронному циклотронному резонансу // Поверхность, 3, 1989, 92.
127. Бабуров В.А., Земляков В.Е., Ковальчук А.В., Шаповал С.Ю., Плазмохимическая модификация поверхности пленок нитрида кремния //

XXXV Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, 11 – 15 февраля 2008 г.

128. Багиров М.А., Осколонов В.А., Волченков Е.Л., Малин В.П., Абрамов В.Х. Исследование травления поверхности полимеров активированным кислородом // III Всесоюзн. Симп. по плазмохимии, Москва, 1979, Тез. докл.- М.: Наука, 1979, Т.1.- С. 252.

129. Гребеньков В.С., Леонов Ю.С., Митрофанов А.В., Федотов С.М., Источник ВУФ излучения для фотохимических реакций // Электронная промышленность, 1989, № 8, с.79 - 80.

130. Леонов Ю.С., Меншутин Л.Н., Рыжиков И.А., Федотов С.М., ВУФ – очистка подложек арсенида галлия от полимеров // Электронная промышленность, 1990, №5, с. 3-5.

131. Srinivasan R., Braren B., Dreyfus R.W., Ultraviolet laser ablation of polyimide films // J. Appl. Phys., 1987, 61, №1, p. 372 – 376.

132. Von Gutfeld R.J., Srinivasan R., Electrostatic collection of debris resulting from 193 nm laser etching of polyimide // Appl. Phys. Lett., 1987, 51, №1, p.15 – 17.

133. Шустин Е.Г., Исаев Н.В., Федоров Ю.В., Способ плазмохимического травления полупроводниковых и диэлектрических материалов // Патент Российской Федерации на изобретение № 2316845, приоритет от 06.06.2006 г., зарегистрирован 10.02.2008 г.

134. Брюхневич Г.И., Л.С. Виленчик, Б.Г. Гончаренко, С.М. Зорин, Салов В.Д., Компьютерное моделирование тепловых процессов, протекающих на тонкоплёночной мишени пироЭОПа // Труды 14-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г.Москва, 2006г, с.34-36.

135. Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Методика определения времени разрядки поверхности пироэлектрической мишени ПироЭОПа // Труды 13-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г. Москва, 2005г, с. 52- 55.

136. Антипов В.А., Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Круглова Л.В., Разин А.И., Салов В.Д., Трайнис Т.П.,

Исследование параметров и обработка изображения ПироЭОПа // Труды 13-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г. Москва, 2005г, с.49-50.

137. Зорин С.М., Гончаренко Б.Г., Козлов В.В., Романов А.Н., Салов В.Д., Свойства дифенил-2,2',4,4'-тетрамина и тонкоплёночная мишень пироэлектрического электронно-оптического преобразователя на его основе // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, г. Москва. №3, 2015 г., с. 205-211 **(в перечне ВАК)**.