

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

МОСКВА, 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном  
учреждении высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор технических наук, в.н.с.  
Козлов Владимир Валентинович  
(ИНХС им. А.В. Топчиева РАН)

Официальные оппоненты: доктор технических наук, генеральный директор  
Левонич Борис Наумович,  
(ОАО «Научно – исследовательский институт  
особо чистых материалов»)

доктор технических наук, доцент,  
начальник лаборатории  
Иовдальский Виктор Анатольевич,  
(АО «НПП «Исток» им. Шокина»)

Ведущая организация: ФГУП «НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина»

Защита диссертации состоится «15» декабря 2016 г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском  
технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д.  
3, ауд. 212.

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва,  
Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС»

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:  
доктор физико-математических наук  
доцент

В.Г. Костишин

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

Основой 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 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 является неохлаждаемый приёмник инфракрасного (ИК) излучения с длиной волны  $\lambda = 8 \div 14 \text{ мкм}$  — пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (пироЭОП). 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.

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 тонкопленочных 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, тонкопленочные ЧЭ и пироэлектрический слой на основе ДФТА. В результате проведённых исследований впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda = 8 \div 14 \text{ мкм}$ , мишень  $\varnothing 18 \text{ мм}$ , число ЧЭ  $640 \times 480$ ) 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  $320 \times 240$  и температурной чувствительностью  $0,2 \text{ К}$  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 тонкопленочных 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,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 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 плёнок 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  $\theta=62,1^\circ$ ; дипольный момент  $P=2,015$  Д; длины валентных связей между атомами:  $l(\text{C}-\text{C})=1,400\div 1,424$  Å;  $l(\text{C}-\text{N})=1,407\div 1,419$  Å;  $l(\text{C}-\text{H})=1,096\div 1,098$  Å; величины валентных углов для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы:  $\omega(\text{C}-\text{N}-\text{H})=110,369^\circ\div 111,821^\circ$ ;  $\omega(\text{H}-\text{N}-\text{H})=108,108^\circ\div 108,539^\circ$ ; 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:  $v=60,07 \text{ см}^{-1}$  и  $v=90,12 \text{ см}^{-1}$ . 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 свободной ПИ плёнке (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). Установлено, что плёнки ДФТА, обладающие пироэлектрическими свойствами (пирокоэффициент  $p=(0,2\div 0,5)\cdot 10^4$  Кл/( $\text{м}^2\cdot\text{К}$ )), имеют сферолитные поликристаллические структуры. Данные квантово-химического моделирования, исследования структуры плёнок ДФТА методом РЭМ и измерения пироэлектрических свойств мишеней показали, что максимальное значение  $p$  характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки (длина около 1 мкм, поперечный размер порядка 100 нм) [2].

3. Впервые разработан метод получения тонкоплёночной ПИ основы (лак АД-9103 ИС,  $d=0,5\div 1$  мкм) с системой отверстий размером до 1,8 мкм и перемычками между соседними ЧЭ шириной до 1 мкм для мишени пироЭОПа на основе ДФТА с числом ЧЭ до  $640\times 480$  в виде свободной плёнки на металлическом кольце  $\varnothing 18$  мм [6].

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 микроэлектронных опорах на основе низкотемпературного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , которые располагаются на ПИ плёнке на металлическом кольце. Микроэлектронные 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, 7, 8].

### **Практическая значимость**

1. Разработаны основы технологии, позволяющие получать многослойные тонкоплёночные структуры мишени с системой сквозных микроотверстий размером до 1,8 мкм на основе пироэлектрических плёнок 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, 6].

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, 16].

3. 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 [4, 11, 12, 17, 18], а также изготовлена высоковакуумная установка (предельное остаточное давление до  $10^{-10}$  мм рт. ст.) с возможностью предварительного испытания и отбора годных мишеней  $\varnothing 18$  мм для изготовления пироЭОПов [10, 12].

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты квантово-химического моделирования структуры дифенил-2,2',4,4'-тетрамина (ДФТА) 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 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 переключками 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), рентгенофазового 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».

По теме диссертации получен Акт о применении ООО «Специальное конструкторское бюро «Электрон».

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 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.

## Основное содержание работы.

**Во введении** обоснована актуальность и перспективность проведённых исследований при создании новых неохлаждаемых систем визуализации теплового излучения, сформулированы ее цели и задачи. Описана научная новизна, практическая значимость полученных результатов и сформулированы основные положения, выдвигаемые на защиту.

**Первая глава** диссертации «Современное состояние методов и технологических приёмов изготовления многоэлементных тепловых приёмников инфракрасного излучения. Особенности, материалы и перспективы развития» содержит обзор и сравнительный анализ современных тепловых приёмников ИК излучения, базовых принципов их изготовления, соответствующих технологий и свойств материалов: пироэлектрических и болометрических матриц, матричных приёмников на основе микроантиселеров, термопарных многоэлементных приёмников, рассмотрены принципы их работы и технологические приёмы изготовления.

**Во второй главе** диссертации «Квантово-химическое моделирование структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина по методу HF/MP2 и обоснование механизма возникновения пироэлектрических свойств»

Представлены результаты квантово-химического моделирования структуры молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) по методу HF (Hartree-Fock), на основе которых обоснован механизм возникновения пироэлектрических свойств плёнок ДФТА. Химическая формула ДФТА –  $C_{12}H_{14}N_4$ , структура молекулы ДФТА представлена на рис. 1.

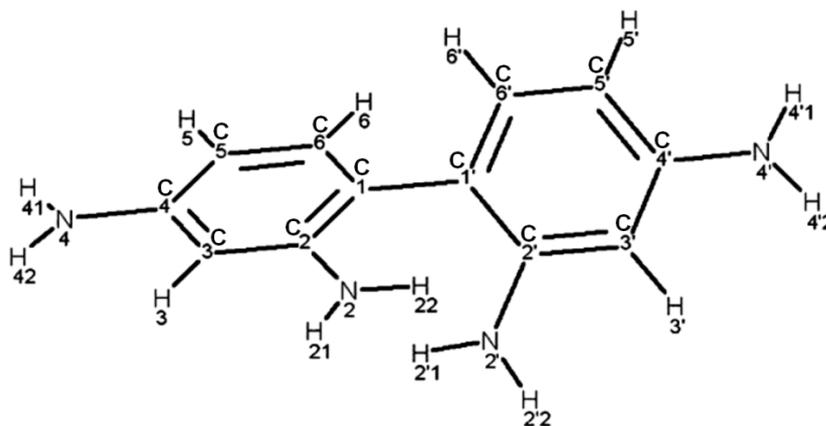


Рис. 1 Химическая структура молекулы ДФТА

Квантово-химическое моделирование структуры молекулы ДФТА проведено при помощи программного пакета GAUSSIAN. Расчеты (оптимизация геометрических параметров молекулы, исследование конформационной подвижности и частотный анализ) проводились по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе cc-pVDZ (correlation consistent polarized valence double zeta). Выбор метода 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.

Плоскости фенильных колец в молекуле ДФТА образуют двугранный угол  $\theta$ . Для геометрии, отвечающей минимуму потенциальной энергии молекулы ДФТА, в результате проведенных расчётов была найдена величина  $\theta = 62,1^{\circ}$ .

Как известно, пирозлектрический эффект в кристаллах обусловлен ангармонизмом тепловых колебаний ионов атомной решетки кристалла. 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).

В геометрии, отвечающей минимуму энергии ДФТА между аминокгруппами разных фенильных колец возникает водородная связь между водородом одной аминокгруппы и азотом другой. Длина этой связи (2,1305 Å) 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 1.

**Таблица 1**

Геометрические параметры для структуры ДФТА, отвечающей минимуму энергии (оптимизация по методу HF-MP2, базис cc-pVDZ, нумерация атомов согласно рис. 1).

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-N3	1,098	C3'-N3'	1,098
C5-N5	1,096	C5'-N5'	1,096
C6-N6	1,096	C6'-N6'	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

Характер зависимости энергии молекулы ДФТА от значений двугранного угла  $\theta$  показан на рис. 2.

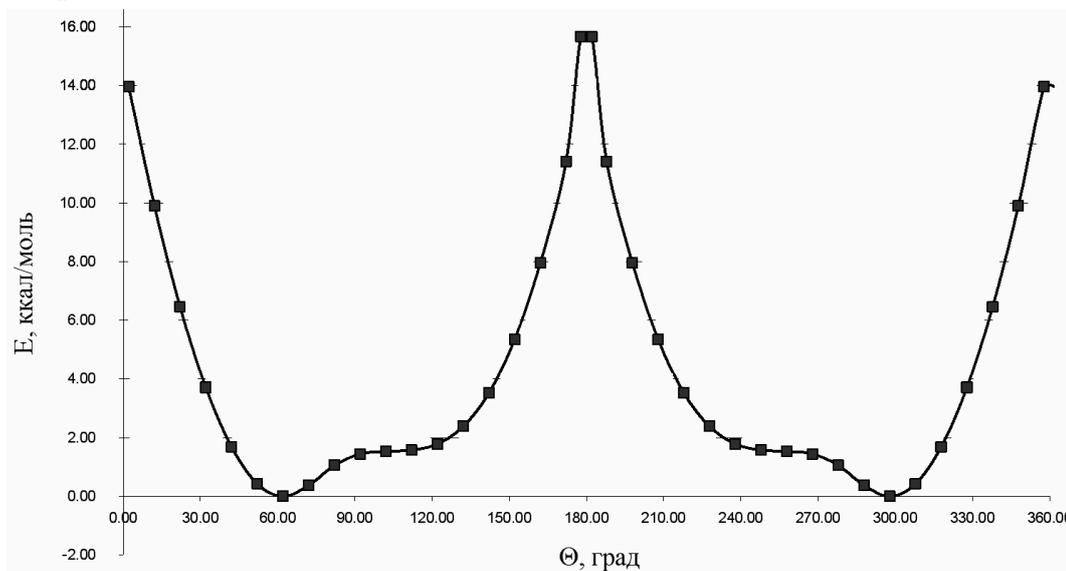


Рис. 2 Зависимость энергии молекулы ДФТА ( $E$ ) от величины двугранного угла между плоскостями фенильных колец ( $\theta$ ), полученная по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе  $cc-pVDZ$ . Значение угла  $\theta$ , отвечающего минимуму энергии ДФТА составляет  $62,1^\circ$ .

Частоты нормальных колебаний в геометрии минимума, вычисленные с использованием стандартных процедур пакета Gaussian, приведены в таблице 2 (представлена часть рассчитанных колебаний в низкочастотной области спектра). 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  $\nu=90,12$  ( $cm^{-1}$ ).

**Таблица 2**

Частоты колебаний для молекулы ДФТА (HF-MP2,  $cc-pVDZ$ )

Номер	Волновое число ( $cm^{-1}$ )	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. 2), 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 показал, что дипольный момент игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки, ориентирован перпендикулярно её поверхности (рис. 6а).

**Третья глава** диссертации «Разработка основ технологии получения пироэлектрических плёнок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина в составе мишени пироЭОПа и исследование их свойств» посвящена разработке основ технологии получения пироэлектрических плёнок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) ( $d=0,5\div 2,0$  мкм) путём вакуумного термического напыления плёнок с последующей их кристаллизацией в парах органических растворителей (этиловый спирт, изопропиловый спирт, толуол) 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. С помощью исследования структурных свойств плёнок ДФТА (оптическая микроскопия) установлено, что плёнки 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. 3).

Пироэлектрические плёнки ДФТА были получены методом вакуумного напыления мелкокристаллического порошка ДФТА на установке УВН-71П-3 с последующей их кристаллизацией в атмосфере органического растворителя в условиях термостата с заданной температурой. Химическая формула ДФТА -  $C_{12}H_{14}N_4$ ; молекулярный вес – 214,3; температура плавления – 167-170°C. Химическая структура молекулы ДФТА представлена на рис. 1.

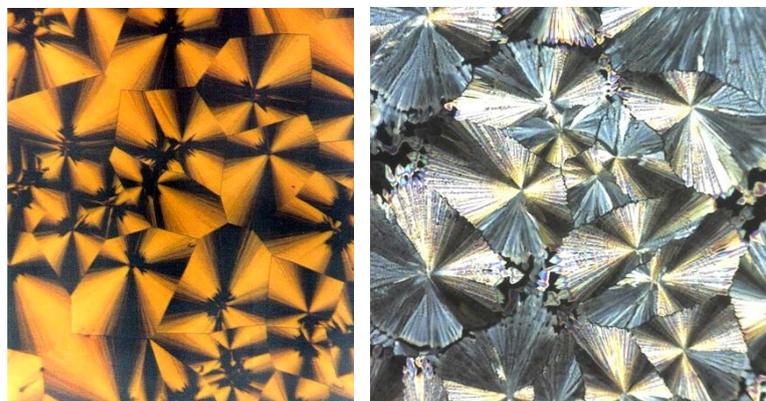


Рис. 3 Сферолитные структуры, полученные в результате кристаллизации тонких плёнок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина; микроскоп типа ММУ-3 в поляризованном свете (скрещенных поляризаторах).

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 пьезоэлектрических 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 пьезоЭОПов путем холодного откусывания плоского медного штенгеля [10].

### 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 пьезоэлектрическими свойствами (рис. 4, дифрактограмма 1).

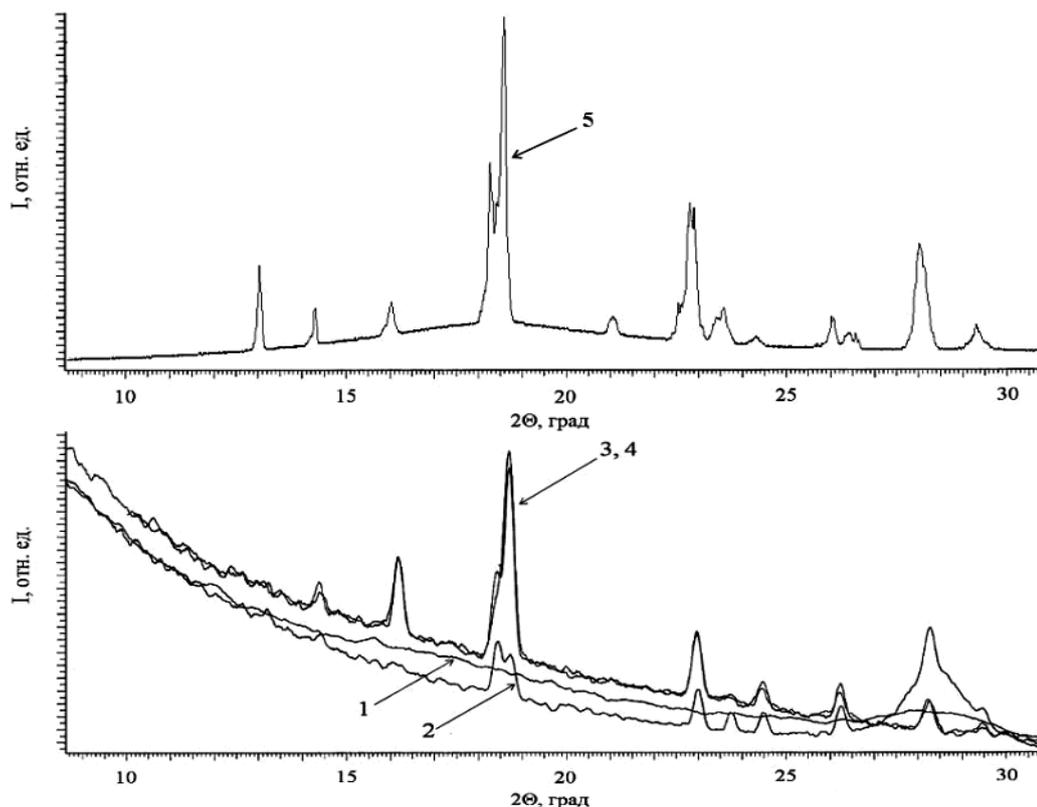


Рис. 4 Рентгеновские дифрактограммы плёночных образцов ДФТА до и после кристаллизации на различных подложках; дифрактометр D8 DISCOVER фирмы Bruker; 1 – плёнка ДФТА после напыления; 2 – плёнка ДФТА кристаллизованная на кремниевой полированной подложке; 3,4 – плёнка ДФТА, кристаллизованная на полиимидной плёнке

с системой сквозных микроотверстий; 5 - исходный мелкокристаллический порошок ДФТА.

Размер кристаллитов  $D$  (Ангстрем) может быть оценён с использованием формулы Шеррера [11]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (1)$$

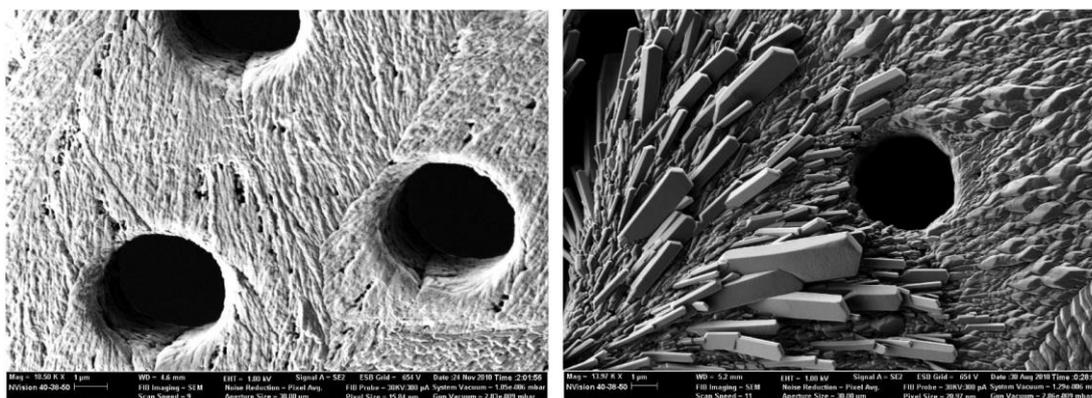
где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения (Ангстрем);  $\theta$  - угол дифракции (град),  $\beta$  (рад) - полная ширина дифракционного пика на полувысоте интенсивности пика.

Для исследованного образца плёнки ДФТА после напыления (рис. 4, диффрактограмма 1) в области углов  $2\theta \sim 27 \div 30$  угл. град. имеется «гало», соответствующее аморфной фазе. Расчёт для плёнки ДФТА после напыления даёт размер кристаллитов с учётом (1)  $D \approx 4$  нм ( $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 0,0349$  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. 4, 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.4, кривые 3,4) и исходного порошка ДФТА (рис.4, кривая 5) показывает, что решётка моноклинная;  $a=6,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $b=13,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $c=13,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $\gamma=102,4^\circ \pm 0,1^\circ$  (JCPDS-04-0783). Данный факт доказывает, что в процессе вакуумного напыления и последующей кристаллизации химических превращений ДФТА не происходит.

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

На рис. 5 представлена структура поверхности плёнок ДФТА, кристаллизованных при разных температурных режимах. На рис. 5 (а) (пирозффект структуры близок к максимальному) - микроструктура в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки. На рис. 5 (б) (слабый пирозффект) заметно наличие крупных кристаллитов, ориентированных под углом к поверхности, и отсутствие их плотной упаковки. Вид самых крупных кристаллитов на рис. 5 (б), размером в несколько микрон, имеет идеальную форму.

Анализ данных квантово-химического моделирования, исследования структуры (РЭМ, РФА) и измерения пирозлектрических свойств мишеней показали, что максимальное значение  $p$  характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки (рис. 5 (а)).



а)

б)

Рис. 5 Микрофотография поверхности кристаллизованной плёнки ДФТА на ПИ подложке ( $d=0,7$  мкм) с системой микроотверстий на кольце  $\varnothing 18$  мм; РЭМ Carl Zeiss Nvision 40, а) ув. 18500, пироэффект структуры близок к максимальному; б) ув. 13970, пироэффект, измеренный на данной структуре - слабый.

### 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 пленок и многослойных структур различной толщины на несущей ПИ плёнке на кольце  $\varnothing 18$  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  $\varnothing 18$  мм. Работы по оптимизации поглощения ИК-излучения в диапазоне  $\lambda=8\div 14$  мкм в структурах ДФТА-NiCr-ПИ-NiCr обеспечили поглощение ИК-излучения в диапазоне  $\lambda=8\div 14$  мкм на уровне 75%.

На рис. 6 представлены ИК-Фурье спектры пропускания в неполяризованном свете для плёнок ДФТА ( $d=1$  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  $1600\div 1440$   $\text{см}^{-1}$ .

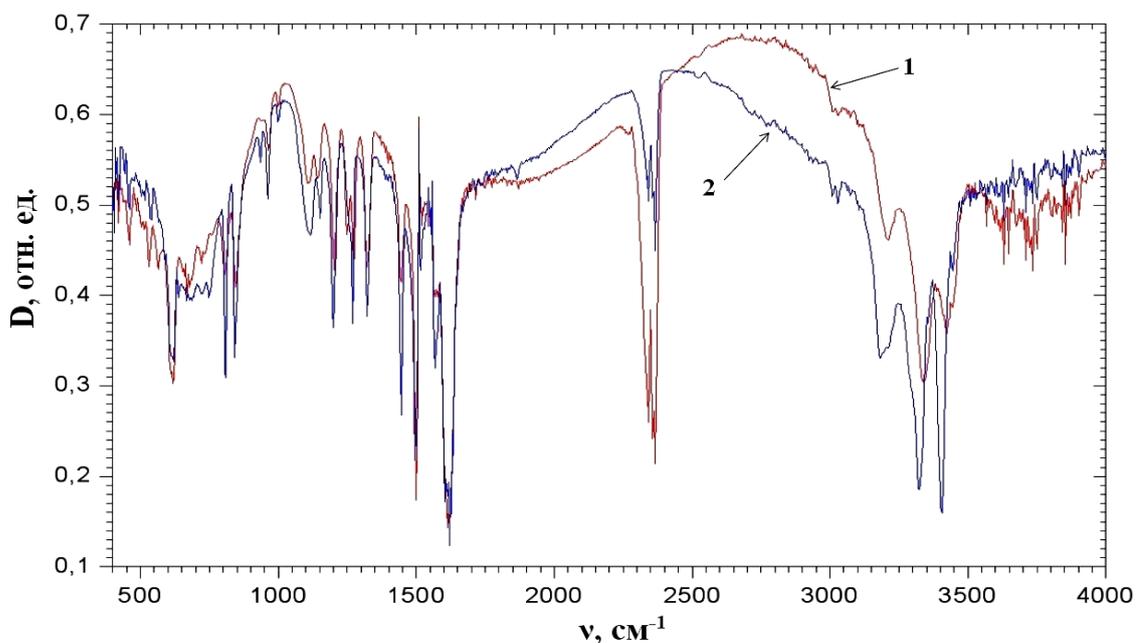


Рис. 6 ИК-Фурье спектры пропускания плёнок ДФТА в неполяризованном свете: 1- сразу после термического осаждения в вакууме; 2 - после кристаллизации. Спектры получены для плёнок ДФТА толщиной  $d \approx 1$  мкм на несущей полиимидной плёнке.

**Четвёртая глава диссертации «Применение плёнок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина для мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя»**

На рис.7 приведены принцип работы пироэлектрического электронно-оптического преобразователя ИК изображения (пироЭОПа) и основные элементы его конструкции.

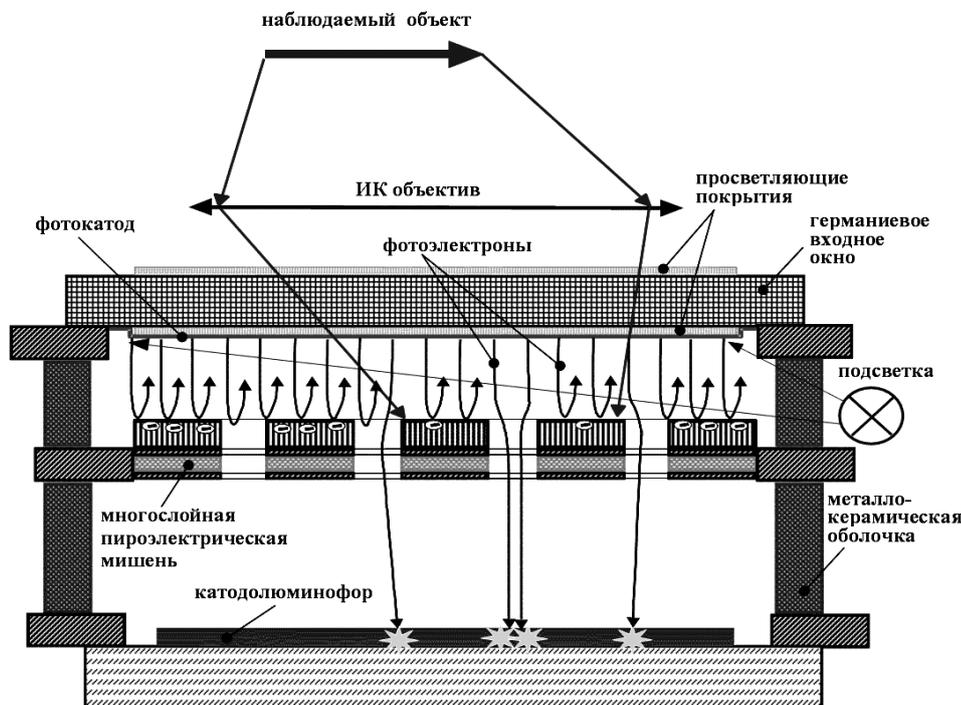


Рис. 7 Принцип работы пироЭОПа.

Одним из основных узлов пироЭОПа является пироэлектрическая мишень, изготовленная методами микроэлектроники и MEMS-технологий. Пироэлектрическая мишень состоит из пленки пироэлектрика ДФТА, расположенной со стороны потока

электронов, ПИ пленки, являющейся несущей основой на металлическом кольце и двух металлических пленок. Суммарная толщина тонкопленочной структуры около 2 мкм.

В пленочной мишени имеются сквозные микроотверстия с минимальным размером около 2 мкм, в которые проходят электроны, образующие сигнал. Благодаря щелевидным отверстиям происходит разделение структуры на чувствительные элементы (ЧЭ) и уменьшение тепловых связей между ними. Внешний вид действующего образца пироЭОПа в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1, сплав 29НК) с мишенью Ø18 мм на основе ДФТА представлен на рис. 12.

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

Описаны использованные при разработке мишени методы компьютерного моделирования тепловых процессов методом конечных элементов (программный пакет Femlab 3.1). При решении задачи распределения температуры по поверхности мишени в результате поглощения ИК-излучения центральным чувствительным элементом (ЧЭ) рассматривался случай параболического уравнения теплопроводности:

$$\delta_{ts} \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\kappa \cdot \nabla T) = Q + h_{trans}(T_{ext} - T) + C_{trans}(T_{ambtrans}^4 - T^4) \quad (2),$$

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.

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.

$$\text{эффективная теплопроводность: } \kappa_s = \sum_i \kappa_i l_i \quad (3),$$

$$\text{эффективная теплоёмкость: } C_s = \sum_i C_i l_i \quad (4),$$

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

При формировании границ чувствительных элементов задавались граничные условия Дирихле:

$$n \cdot (\kappa \cdot \nabla T) = q_0 + h(T_{inf} - t) + C_{const}(T_{amb}^4 - T^4) \quad (5),$$

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.

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

На рис. 8 представлена диаграмма распределения температуры в плоскости мишени через 40 мс после нагрева центрального пикселя ( $Q = 10 \text{ Вт/м}^2$ , шаг структуры – 20 мкм).

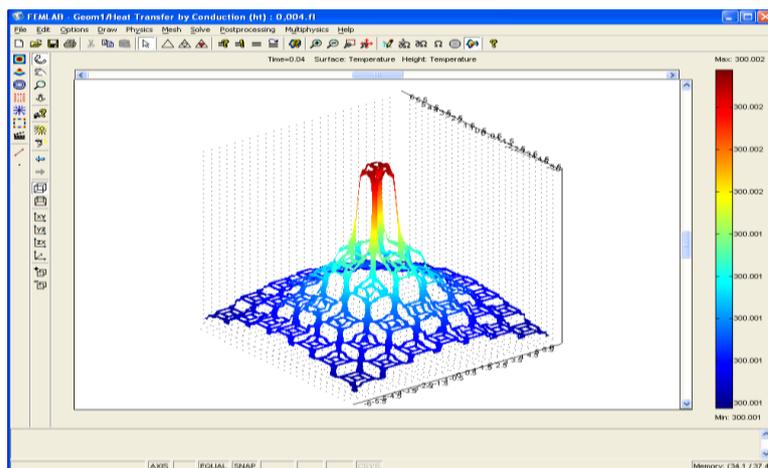


Рис. 8 3D диаграмма распределения температуры на участке мишени 7x7 ЧЭ через 40 мс после нагрева центрального пикселя ( $Q = 10 \text{ Вт/м}^2$ ), полученная в результате компьютерного моделирования; шаг структуры – 20 мкм.

По результатам моделирования с временной зависимостью процесса разогрева ЧЭ было определено, что за время стандартного телевизионного кадра (0,04 с) рост температуры ЧЭ выходит на насыщение, что обеспечивает работу пироЭОПа в телевизионном формате.

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

Описаны основные узлы пироЭОПа и способы их изготовления. На рис. 9 представлена схема конструкции пироЭОПа в металлокерамическом корпусе с герметизацией путём индиевой запрессовки.

В отличие от традиционного ЭОПа входное окно пироЭОПа содержит оптически полированный Ge диск диаметром 32 мм и толщиной 2 мм.

Сурьмяно-цезиевый фотокатод формируется на поверхности Ge диска в условиях сверхвысокого вакуума (до  $10^{-11}$  мм.рт.ст.) непосредственно перед герметизацией.

Как видно из рис. 9, металлокерамический корпус включает в себя комплект кольцевых керамических (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1) и коваровых деталей (сплав 29НК), соединённых вакуумноплотной пайкой. Кольцевые коваровые детали обеспечивают крепление и электрический контакт основных функциональных узлов пироЭОПа: входного окна (1), узла мишени (2), фокусирующего электрода (3), сетчатого электрода (4), анода (5) и люминесцентного экрана (6).

В рамках работы над мишенью пироЭОПа был разработан технологический маршрут изготовления тонких полиимидных (ПИ) плёнок в диапазоне толщин от 0,5 до 1,5 мкм на кремниевых пластинах диаметром 75 и 100 мм [1, 6].

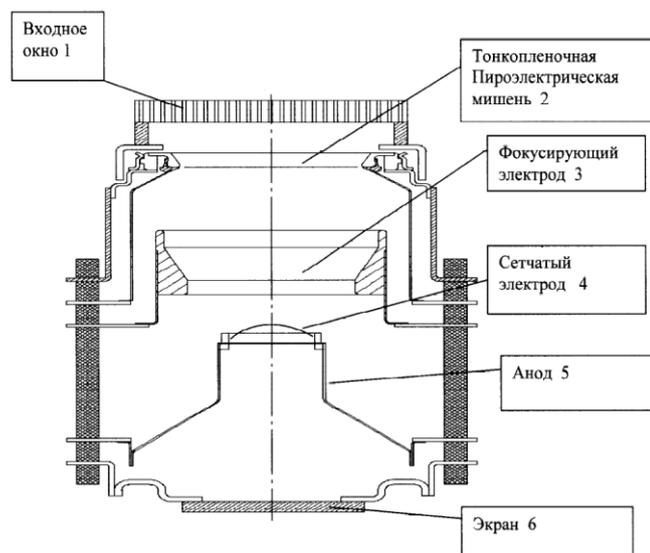
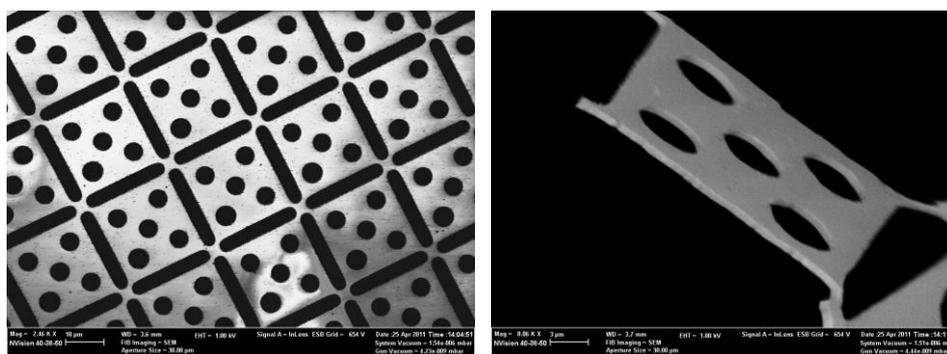


Рис. 9 Общий вид конструкции пироЭОПа на основе ДФТА в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1, сплав 29НК) с мишенью Ø18 мм и герметизацией путём индиевой запрессовки.

Были проведены также работы по поиску альтернативных материалов для изготовления несущей плёнки, основной целью которой было снижение теплопроводности вдоль слоя по сравнению с ПИ плёнками. В частности, были проведены эксперименты с плёнками полипараксилилена (известен как парилен,  $d=1\div 2$  мкм), получаемые методом вакуум-пиролитической полимеризации, которые наносили на кремниевые пластины Ø100 мм, также были опробованы плёнки из полиэтилентерефталата (ПЭТ или лавсан,  $d=2$  мкм), ещё одним из опробованных вариантов является плёнка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , изготовленная методом низкотемпературного плазмохимического осаждения ( $d=0,2$  мкм, на металлическом кольце Ø18 мм) путём ПХТ жертвенного ПИ слоя в кислородной плазме (рис. 10).

Проведённые исследования показали, что наиболее технологичным вариантом несущей основы для мишени пироЭОПа являются тонкие ПИ плёнки на основе лака электроизоляционного АД-9103 ИС (ТУ 6-19-247-84,  $d=0,5\div 1,0$  мкм). Особенностью изготовления тонких полимерных плёнок является двухстадийная процедура - нанесение полиамидного лака АД-9103 ИС на кремниевые пластины (Ø75, Ø100 мм) методом центрифугирования и последующая термообработка с целью дегидратации.



а)

б)

Рис. 10 Микрофотографии фрагментов снятых на кольца диаметром 18 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), ув. 8060 (б).

В рамках работы разработан вариант конструкции и способ изготовления пироэлектрической мишени Ø18 мм на основе ДФТА с использованием микромостиковых структур на основе низкотемпературного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [4, 7, 8]. Для двухуровневой конструкции с шагом ЧЭ 34 мкм разработан комплект из трёх фотошаблонов и технологический маршрут с использованием ЧЭ в виде шестиугольной пластины  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,15 мкм, стоящей на трёх опорах на ПИ несущей плёнке толщиной около 1 мкм с вакуумным зазором около 2,5 мкм (рис. 11).

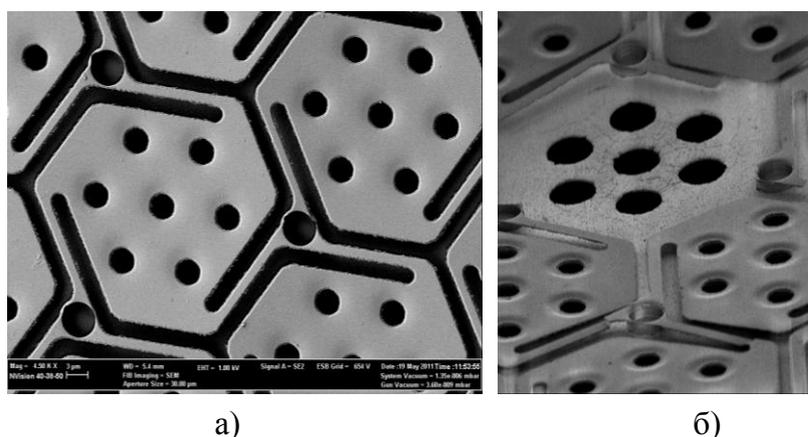


Рис. 11 Микромостиковые структуры на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $d=0,15$  мкм) на ПИ основе толщиной 0,9 мкм на кольце Ø18 мм. Шаг структуры – 34 мкм, длина опорной балки до каждой из трёх точек опоры – 15 мкм, ширина – 1,2 мкм; РЭМ Carl Zeiss Nvision 40, ув. а) 4500, б) 5200.

Основным отличием мишени на основе микромостиковых структур от известных конструкций, использованных в болометрических и пироэлектрических матрицах, является то, что микромостиковые структуры на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $d=0,15$  мкм) расположены на свободной ПИ плёнке ( $d=0,9$  мкм), а не на массивной кремниевой подложке, что ранее (по литературным данным) никто не получал.

### Результаты испытаний изготовленных образцов пироЭОПов

На основе проведённых исследований впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ( $\lambda=8\div 14$  мкм, мишень Ø18 мм, число чувствительных элементов 640x480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная алюмооксидная керамика ВК94-1, сплав 29НК) (рис. 12а), а также компактный тепловизор на основе пироЭОПа (рис. 12б).



Рис. 12 а) действующий образец пироЭОПа с мишенью Ø18 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 320x240 (при сравнительных испытаниях с микроболометрической матрицей) и температурной чувствительностью около 0,2 К в телевизионном формате (25 кадров в секунду) в режиме панорамирования (рис. 13).

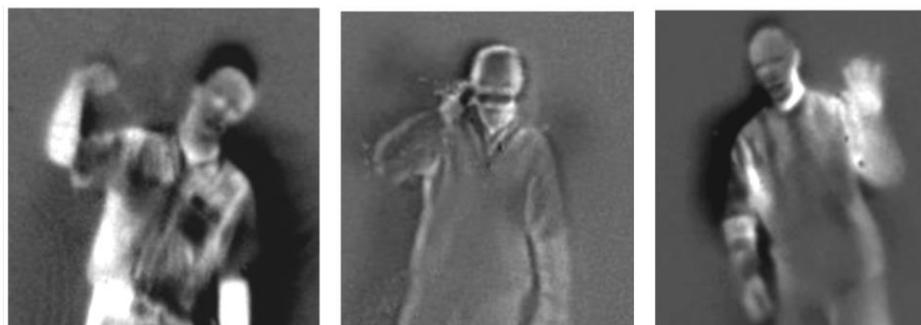


Рис. 13 Тепловые изображения, полученные на действующих образцах пироЭОПов с диаметром мишени 18 мм и рабочим спектральным диапазоном  $\lambda=8\div 14$  мкм (представлены отдельные кадры видео изображения с частотой 25 Гц).

### **Основные результаты и 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:  $l(C-C)=1,400\div 1,424$  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:  $\omega(C-N-H)=110,369^\circ\div 111,821^\circ$ ;  $\omega(H-N-H)=108,108^\circ\div 108,539^\circ$ ; 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 пленок ДФТА ( $d=0,5\div 2$  мкм) путём вакуумного термического напыления плёнок с последующей их кристаллизацией в парах толуола  $C_6H_5CH_3$  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 640x480. Для изготовления мишени пироЭОПа на металлическом кольце (сталь 12X18H10T,  $\varnothing 18$  мм) использованы процессы нанесения ПИ методом центрифугирования, фотолитографии, вакуумного напыления (ДФТА, W, NiCr, Al), плазмохимического травления (ПИ, W,  $Si_3N_4$ ) и осаждения ( $Si_3N_4$ ), жидкостного химического травления ( $SiO_2$ ), 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,  $Si_3N_4$ . 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/(м<sup>2</sup>·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  $\nu=1680\div 1450$  см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям связей (-C=N-) и (-C=C-), полосы в области  $\nu=3500\div 3300$  см<sup>-1</sup> - валентным колебаниям первичных аминов (R-NH<sub>2</sub>), валентные колебания ароматического кольца дают поглощение в области  $\nu=1600\div 1440$  см<sup>-1</sup>. 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 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,  $Si_3N_4$ , 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 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  $Al_2O_3$ -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.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

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. Нгуен Хонг Вьет, Зорин С.М., Козлов В.В., Нгуен Куанг Тхыон, Исследование процессов окисления полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева // Журнал «Электромагнитные волны и электронные системы» №2, 2014 г., с. 57-61 **(в перечне ВАК)**.
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. 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)**.
6. 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.
7. 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.

8. 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.
9. Нгуен Хонг Вьет, Козлов В.В., Зорин С.М., Исследование влияния содержания атомов кислорода на стабильность химической структуры полиакрилонитрила при ИК-нагреве, VI Международная научно-практическая конференция «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени» // Национальная ассоциация учёных, г. Екатеринбург, 2015 г., № 1 (6), часть 2, с. 137 – 141.
10. Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Виленчик Л.С., Салов В.Д., Зорин С.М., Вараксин 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.
11. 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.
12. 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.
13. Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Разин А.И., Салов В.Д., Пассивное несканирующее телевизионное устройство для определения азимута и (или) координат объекта // Пат. РФ № 2277250, заявл. 20.11.2005 г., опубл. 27.05.2006 г., Бюл. № 15.
14. Гектин Ю.М., Зорин С.М., Новикова Н.В., Цветкова И.П., Трофимов Д.О., Зайцев А.А., Метрологическое обеспечение радиометрической калибровки сканирующих систем ДЗЗ в видимой и инфракрасной областях спектра // IV Всероссийская научно-техническая конференция «Измерения и испытания в ракетно-космической промышленности», Тезисы докладов, о. Городомля, 7-10 сентября 2015 г., с. 22-25.
15. Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Круглова Л.В., Савоскин В.И., Салов В.Д., Разработка и производство тепловизоров на основе принципиально новых пироэлектрических преобразователей для технической диагностики // Научно-технический отчёт ОКР, номер государственной регистрации № 0120.0 601555, г. Москва, 2006 г.
16. 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.

17. 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 Между-народной научно-практической конференции INTERMATIC-2003, МИРЭА, г. Москва, 2003 г.
18. 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.
19. 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, 2005 г., с. 49-50.
20. 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, 2005 г., с. 52-55.
21. Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Круглова Л.В., Разин А.И., Салов В.Д., Основные пути повышения дальности обнаружения и разрешающей способности телевизионного пассивного несканирующего всеазимутального пеленгатора // Труды 13-ой Всероссийской научно-технической конференции «Современное телевидение», г. Москва, 2005 г., с. 164-166.
22. Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Неохлаждаемое тепловидение // Журнал «Техника молодежи» №6, 2005 г., с. 30-35.
23. Виленчик Л.С., Гончаренко Б.Г., Зорин С.М., Салов В.Д., Тепловизионный прицельный канал ЗРК // 2 Центральный научно-исследовательский институт Министерства обороны Российской Федерации, Материалы XXXI военно-научной конференции, часть 2, 2006 г., (4 страницы текста, 1 рисунок).
24. Зорин С.М., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Электрофизические свойства пленок РbТе на слюдяных подложках // Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Пленочные термоэлектрические преобразователи и устройства на их основе», г.Москва, 1988 г., с. 6.
25. Новиков В.М., Салов В.Д., Зорин С.М., Головизнина С.А., Видиконы с чувствительностью в диапазоне 0,4 – 0,9 мкм // Тезисы докладов XVII Всесоюзной конференции по повышению качества электронных изделий, г. Нальчик, 1989 г., с. 34.
26. Головизнина С.А., Зорин С.М., Мартынов В.Н., Новиков В.М., Тонкопленочные фоточувствительные структуры на основе твердых растворов Cd-Se-Te // Тезисы докладов международного совещания «Оптоэлектроника – 89», г. Баку, 1989 г., с. 26.
27. Зорин С.М., Киселев П.Н., Мартынов В.Н., Новиков В.М., Соловьев А.Н., Получение и некоторые физические свойства фоточувствительных поликристаллических пленок

твердых растворов  $CdSe_{1-x}Te_x$  // Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции «Материаловедение халькогенидных полупроводников», г. Черновцы, 1991 г., с. 23.

28. Гребенник А.В., Межуев О.М., Вишняков А.В., Зорин С.М., Новиков В.М., Головизнина С.А., Изменение состава CdTe и CdSe в процессе вакуумного термического осаждения тонких пленок // Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции «Материаловедение халькогенидных полупроводников», г. Черновцы, 1991 г., с. 28.

29. Зорин С.М., Мартынов В.Н., Мыскин Ю.В., Новиков В.М., Фоточувствительные гетеропереходные структуры с фотослоем на основе  $CdSe_{1-x}Te_x$  для мишеней видиконов // Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции «Материаловедение халькогенидных полупроводников», г. Черновцы, 1991 г., с. 36.

30. 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.

31. Зорин С.М., Гончаренко Б.Г., Козлов В.В., Романов А.Н., Салов В.Д., Свойства дифенил-2,2',4,4'-тетраамина 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)**.

32. Гончаренко Б.Г., Салов В.Д., Зорин С.М., Копылов Ю.Л., Чернушич А.П., Устранение структурных помех в электронно-оптическом преобразователе с пироэлектрической матрицей // Радиотехника и электроника, 2016 г., **(в перечне ВАК, в редакции)**.