

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА

СЕРИЯ 3 МИКРОЭЛЕКТРОНИКА

Научно-технический журнал

Выпуск 4 (164) 2016

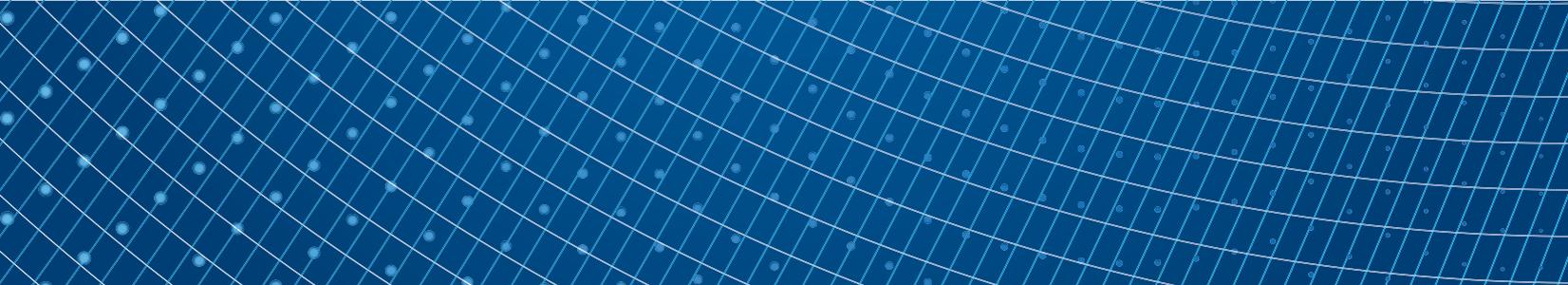
ELECTRONIC ENGINEERING

SERIES 3 MICROELECTRONICS

Scientific & technical journal

Issue 4 (164) 2016

Москва, 2016



"ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА. Серия 3. МИКРОЭЛЕКТРОНИКА"

Редакционный совет

Главный редактор

Красников Г.Я., д.т.н.,
академик РАН

Члены редакционного совета

Аристов В.В.,

член-корреспондент РАН

Асеев А.Л., д.ф.-м.н.,

академик РАН

Бетелин В.Б., д.ф.-м.н.,

академик РАН

Бокарев В.П., к.х.н.,

ответственный секретарь

Бугаев А.С., д.ф.-м.н.,

академик РАН

Быков В.А., д.т.н.

Галиев Г.Б., д.ф.-м.н.

Горбачевич А.А. д.ф.-м.н.,

член-корреспондент РАН

Горнев Е.С., д.т.н.,

зам. главного редактора

Грибов Б.Г., д.х.н.,

член-корреспондент РАН

Зайцев Н.А., д.т.н.

Ким А.К., к.т.н.

Критенко М.И., к.т.н.

Немудров В.Г., д.т.н.

Петричкович Я.Я., д.т.н.

Сигов А.С., д.ф.-м.н., академик РАН

Стемпковский А.Л., д.т.н.,

академик РАН

Чаплыгин Ю.А., д.т.н.,

член-корреспондент РАН

Шелепин Н.А., д.т.н.,

зам. главного редактора

Эннс В.И., к.т.н.

Адрес редакции

124460 г. Москва, Зеленоград,
1-й Западный проезд, д. 12, стр. 1

+7 495 229-70-43

journal_EEM-3@mikron.ru

www.mikron.ru/journal

Журнал издается с 1965 года

Учредитель

АО "Научно-исследовательский
институт молекулярной
электроники"

РАЗРАБОТКА И КОНСТРУИРОВАНИЕ

А.В. КОЛОБОВ, В.В. ИВАНОВ, А. В. КУЗОВКОВ, Р. А. АРИЛИН

Разработка OPC-модели для технологии уровня 65 нм 4–9

ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИЯ

А.А. РЕЗВАНОВ, Л. ЧАНГ, Ж.-Ф. ДЕ МАРНЕФФ, М.Б. КРИШТАБ,

Н. ХАКЕР, Л. ЧАНГ, М.Р. БАКЛАНОВ

Исследование уменьшения деградации low-k диэлектрика путем

селективного осаждения защитного полимера на стенки пор 10–19

В.А. ЧЕТВЕРИКОВ, А.Г. ИТАЛЬЯНЦЕВ, Г.В. БАРАНОВ

Твердофазный тримминг при формировании структур кремниевой

микрорэлектроники. 20–24

СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

В. П. БОКАРЕВ, Г. Я. КРАСНИКОВ

Анизотропия физико-химических свойств

монокристаллических поверхностей 25–30

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Д.А. ЖЕВНЕНКО, С.С. ВЕРГЕЛЕС, Т.В. КРИШТОП, Д.В. ТЕРЕШОНОК,

Е.С. ГОРНЕВ, В.Г. КРИШТОП

Моделирование процессов переноса массы и заряда в планарных

электрохимических преобразователях 31–37

Е.С. ГОРНЕВ, И.В. МАТЮШКИН, Р.Р. ВИЛЬДАНОВ, С.В. КОРОБОВ

Асинхронный клеточный автомат, моделирующий абстрактную

бимолекулярную реакцию на сфере 38–56

Г.Я. КРАСНИКОВ, В.В. БАРДУШКИН, Е.Н. РУМЯНЦЕВА, В.Б. ЯКОВЛЕВ

Модель поляризации сегнетокерамики на основе представлений

неоднородных сред 57–61

АННОТАЦИИ 62–64

**"ELECTRONIC ENGINEERING.
Series 3. MICROELECTRONICS"**

**Editorial Council
Chief Editor**

G.Ya. Krasnikov, Sc.D.,
Full Member of the RAS

**The Members
of Editorial Council**

Aristov V.V., Sc.D.,
Corresponding Member of the RAS

Aseev A.L., Sc.D.,
Full Member of the RAS

Betelin V.B., Sc.D.,
Full Member of the RAS

Bokarev V.P., Ph.D.,
Responsible Secretary

Bugaev A.S., Sc.D.,
Full Member of the RAS

Bykov V.A., Sc.D.

Galiev G.B., Sc.D.

Gorbatsevich A.A., Sc.D.,
Corresponding Member of the RAS

Gornev E.S., Sc.D.,
Deputy Chief Editor

Gribov B.G., Sc.D.,
Corresponding Member of the RAS

Zaitsev N.A., Sc.D.

Kim A.K., Ph.D.

Kritenko M.I., Ph.D.

Nemudrov V.G., Sc.D.

Petrichkovich Ya.Ya., Sc.D.

Sigov A.S., Sc.D.,
Full Member of the RAS

Stempkovskiy A.L., Sc.D.,
Full Member of the RAS

Chaplygin Y.A., Sc.D.,
Corresponding Member of the RAS

Shelepin N.A., Sc.D.,

Deputy Chief Editor

Enns V.V., Ph.D.

Editorial Staff Address

1-st Zapadny pr-d 12, str. 1.
Zelenograd, Moscow, 124460, Russian
Federation

+7 495 229-70-43

journal_EEM-3@mikron.ru

www.mikron.ru/journal

Journal was published from 1965 year

Founder

Joint-Stock Company "Molecular
Electronic Research Institute"

DEVELOPMENT AND DESIGNING

A.V. KOLOBOV, V.V. IVANOV, A.V. KUZOVKOV, R.A. ARILIN
Developing Of Opc Model For 65 nm Technology Level.....4–9

PROCESSES AND TECHNOLOGY

**A.A. REZVANOV, L. ZHANG, J.-F. DE MARNEFF, M.B. KRISHTAB,
N. HACKER, L. ZHANG, M.R. BAKLANOV**
Investigation Of Reducing low-k Dielectric Plasma Damage By The
Protective Polymer Selective Deposition On The Pore Walls 10–19

V.A. CHETVERIKOV, A.G. ITALYANSEV, G.V. BARANOV
Solid-Phase Trimming To Form Structures Of Silicon Microelectronics 20–24

PROPERTIES OF MATERIALS

V.P. BOKAREV, G.YA. KRASNIKOV
The Anisotropy Of The Physical
And Chemical Properties Of The Single-Crystal Surfaces 25–30

MATHEMATICAL SIMULATION

**D.A. ZHEVNENKO, S.S. VERGELES, T.V. KRISHTOP, D.V. TERESHONOK,
E.S. GORNEV, V.G. KRISHTOP**
Mass And Charge Transfer Modeling In Planar Electrochemical Transducers31–37

E.S. GORNEV, I. MATYUSHKIN, R.R. VILDANOV, S.V. KOROBOV
Asynchronous Cellular Automaton Modeling Abstract Bimolecular Reaction
On A Sphere 38–56

G.YA. KRASNIKOV, V.V. BARDUSHKIN, E.N. RUMYANTSEVA, V.B. YAKOVLEV
Model Of Ferroelectric Ceramics Polarization Based On Concepts
Of Heterogeneous Media 57–61

ABSTRACTS 62–64

РАЗРАБОТКА OPC-МОДЕЛИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ УРОВНЯ 65 нм

► А.В. Колобов^{1,2}, В.В. Иванов¹, А.В. Кузовков¹, Р.А. Арилин¹

¹АО "НИИМЭ", ²МФТИ (ГУ)

Реализация технологии 65 нм требует применения агрессивных техник повышения разрешающей способности, в число которых входит коррекция оптической близости на основе моделей – МВОРС. Ключевым фактором, определяющим успех OPC-решения, является моделирование. В статье приведены основы моделирования, проведен анализ факторов, оказывающих влияние на точность модели, продемонстрированы результаты калибровки модели для технологии уровня 65 нм. Особое внимание уделено задаче выбора данных для калибровки.

DEVELOPING OF OPC MODEL FOR 65 nm TECHNOLOGY LEVEL

A.V. Kolobov^{1,2}, V.V. Ivanov¹, A.V. Kuzovkov¹, R.A. Arilin¹

¹MERI SC, ²MIPT

Implementation of 65 nm technology requires using complex RET (Resolution Enhancement Technologies). One of these technologies is MBOPC (Model-Based Optical Proximity Correction). Main factor, that defines success of OPC solution, is modeling. The article describes the basics of modeling, analysis of main factors affect the precision of model. Also there are results of 65 nm model calibration. Particular attention is paid to data selection for calibration.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, переход к технологии нового уровня сопровождается ужесточением требований к литографическому процессу [1]. Сужаются рабочие диапазоны дозы, глубины фокуса и других технологических параметров. Однако возможности процесса могут быть расширены с помощью методик повышения разрешающей способности. Согласно данным ITRS, с применением данных методик проекционная фотолитография, с длиной волны 193 нм и апертурой более 0,9, способна обеспечить полшаг 65 нм. При этом подразумевается совокупное использование внеосевого освещения, коррекции оптической близости (Optical Proximity Correction, далее – OPC) и фазосдвигающих фотошаблонов. Таким образом, в разработке техпроцесса появляется ряд новых этапов:

- определение типа фотошаблона;
- оптимизация источника освещения;
- разработка OPC.

Каждый этап представляет собой трудоемкую технологическую задачу и требует отдельного рассмо-

трения. Данная работа касается разработки OPC-решения. Рассмотрим подробнее, что такое OPC.

С уменьшением элементов интегральных схем до размера, близкого к длине волны и менее, становится все более значительным влияние дифракционных эффектов. Среди них: сглаживание углов, укорачивание концов линий и зависимость ширины линии от шага, то есть изображение на пластине существенно отличается от заложенного в топологии. Оптические эффекты могут быть в определенной степени компенсированы предварительным искажением полигонов топологии и/или введением дополнительных фигур, что и представляет собой OPC.

На сегодняшний день выделяют три механизма OPC: на основе правил (RBOPC – Rule based OPC), на основе модели (Model based OPC – МВОРС) и метод инверсной литографии. Механизм RBOPC требует определения набора геометрических правил, согласно которым будет изменяться топология. С уменьшением проектных норм количество правил значительно возрастает, что делает под-

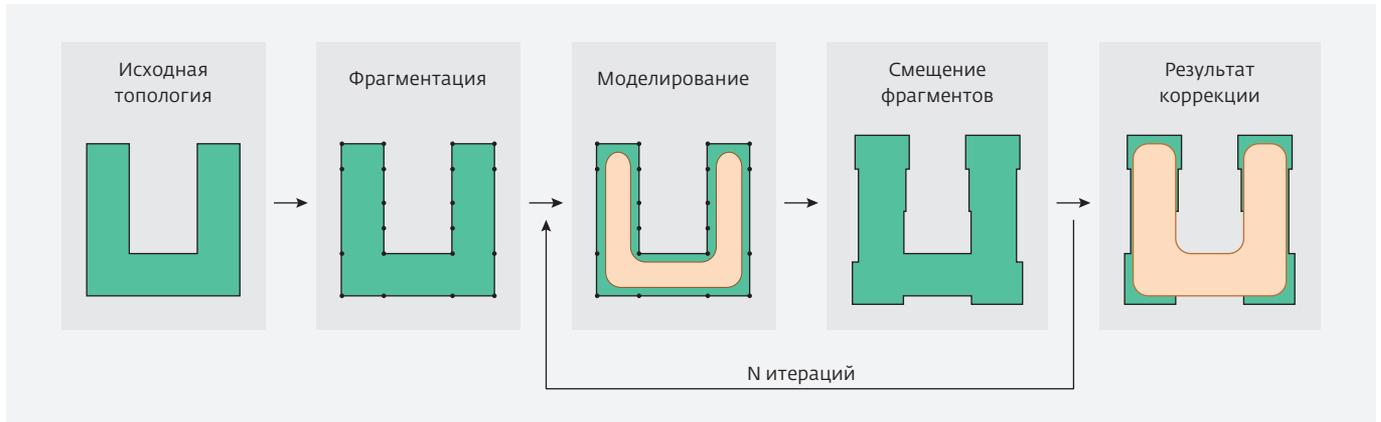


Рис. 1. Схема работы МВОРС

ход РВОРС неприменимым для технологий уровня 130 нм и менее. В данной области используют МВОРС, где перед искажением топологии производится моделирование изображения, в результате чего повышается точность ОРС. Техника инверсной литографии дает близкий к идеальному результат: изображение на пластине максимально соответствует исходной топологии, однако из-за своей математической сложности метод применим лишь к небольшим областям кристалла и используется только в наиболее опасных точках.

Для реализации технологии уровня 65 нм оптимальным является метод МВОРС. Механизм его работы показан на рис. 1. Первый этап – фрагментация. Границы полигонов разбиваются на фрагменты, согласно заранее определенным зависимостям. Далее моделируется контур изображения, получаемого в фоторезистивной маске после проявления. Для каждого фрагмента определяется расстояние до контура и рассчитывается расстояние, на которое следует сместить данный фрагмент, чтобы контур соответствовал исходному рисунку. Производится смещение фрагментов, и цикл моделирование-смещение повторяется снова. После нескольких итераций процедура завершается.

Как видно, точность коррекции зависит от схемы фрагментации и точности моделирования контура. Следует отметить, что сама схема фрагментации раз-

рабатывается также при помощи моделирования, то есть точность ОРС-решения в первую очередь определяется точностью используемой модели.

КОНЦЕПЦИЯ ОРС-МОДЕЛИ

Поскольку физические модели процесса проявления фоторезиста слишком сложны для моделирования всей площади кристалла, для точного определения контура в фоторезистивной маске используют полуэмпирические математические модели. Рассмотрим, как реализуется моделирование, на примере САПР Mentor Graphics Calibre®.

В центре каждого фрагмента располагается контрольная метка (рис. 2), вдоль которой вычисляется распределение интенсивности актиничного излуче-

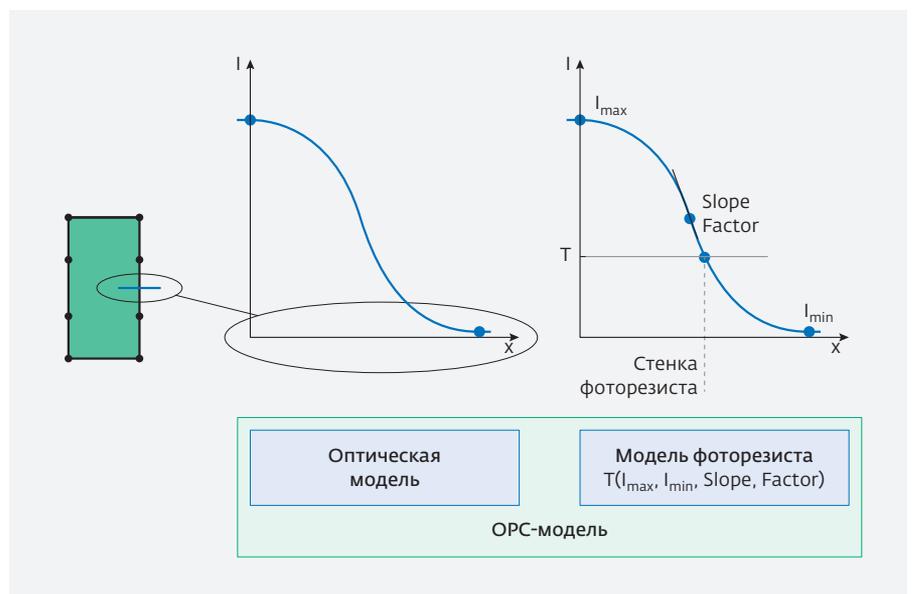


Рис. 2. Схема моделирования

ния. Чтобы определить положение стенки фоторезиста, необходимо знать пороговое значение интенсивности (дозы) T , при котором фоторезист проявится на всю глубину. Этот порог не постоянен и принимает разные значения в разных топологических ситуациях. Для точного определения края фоторезиста используют модель переменного порога (variable threshold model), здесь значение T представляется функцией нескольких параметров, извлекаемых из распределения интенсивности вдоль контрольной метки:

$$T(I_{max}, I_{min}, Slope, Factor) = a_0 + a_1 I_{max} + a_2 I_{min} + a_3 Slope + a_4 Factor + a_{11} I_{max}^2 + a_{22} I_{min}^2 + a_{33} Slope^2 + a_{44} Factor^2 + a_{12} I_{max} I_{min} + a_{13} I_{max} Slope + a_{14} I_{max} Factor + a_{23} I_{min} Slope + a_{24} I_{min} Factor + a_{34} Slope Factor,$$

где I_{max} и I_{min} – максимальное и минимальное значения интенсивности вдоль метки, $Slope$ – значение первой производной интенсивности по x в определенной точке, $Factor$ – значение второй производной интенсивности по x в точке, где вычислен $Slope$. Аргументы данной функции называются параметрами изображения.

Как видно, в процессе моделирования четко выделены два этапа: расчет интенсивности света (воздушного изображения) в плоскости резиста и определение контура проявления в фоторезистивной маске. Каждый этап требует настройки отдельной модели в САПР. Для моделирования интенсивности настраивается модель оптической системы сканера. Настройка заключается в указании ряда параметров процесса, таких как длина волны, апертура, геоме-

трия источника освещения, толщина и оптические свойства пленки резиста, фокальная плоскость и др. Кроме того, задаются настройки самого математического аппарата, определяющие степень аппроксимации точной физической модели. Для расчета контура проявления необходимо определить функцию $T(I_{max}, I_{min}, Slope, Factor)$, то есть определить коэффициенты полинома. Процедура определения коэффициентов называется калибровкой модели фоторезиста и включает следующие этапы:

- настройку оптической модели;
- разработку топологии калибровочной площадки;
- изготовление образцов;
- проведение измерений;
- непосредственно калибровка.

Калибровочная площадка представляет собой набор тестовых структур, обеспечивающих большее разнообразие топологических ситуаций или, что эквивалентно, множество сочетаний параметров изображения. С каждой тестовой структуры снимается значение контролируемого размера и подается на вход САПР на этапе калибровки. Конечным результатом является модель, точно определяющая положение контура фоторезиста после проявления. Рассмотрим факторы, определяющие точность ОРС-модели.

ТОЧНОСТЬ ОРС-МОДЕЛИ

Факторы, определяющие точность моделирования имеют различное происхождение (рис. 3) и требуют отдельного рассмотрения. Стабильность технологического процесса определяет однородность критического размера (КР) в поле кристалла: от кристалла к кристаллу, от пластины к пластине и от партии к партии. Случайные отклонения КР являются доминирующим препятствием на пути к точному моделированию, поэтому в состав калибровочной ячейки включают тестовые структуры, имеющие большое окно процесса. По той же причине необходимо усреднять данные измерений по нескольким кристаллам.

Значительный вклад в точность ОРС-модели вносят настройки оптической модели. Поскольку модель фоторезиста при определении контура опирается на распределение интенсивности, результат моделиро-

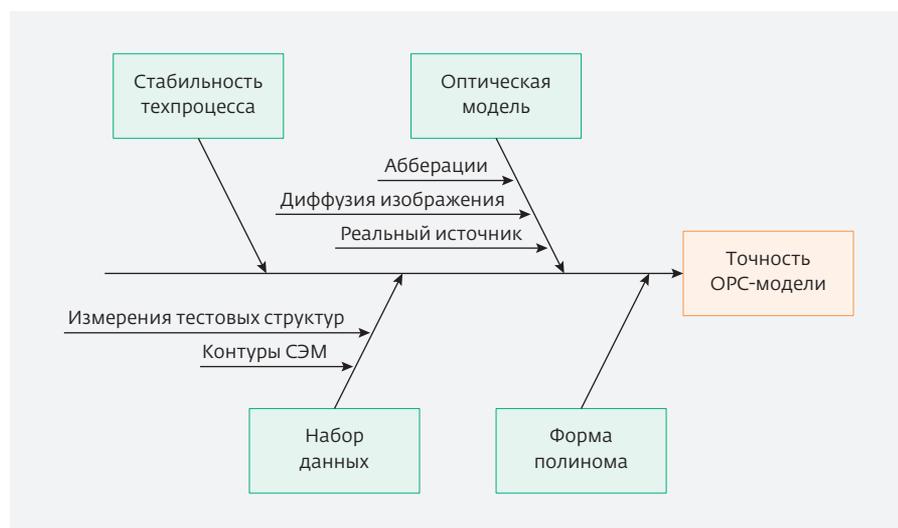


Рис. 3. Диаграмма Исикавы для точности ОРС-модели

вания оптической системы должен максимально соответствовать реальной картине. Для этого в ходе настройки оптической модели, помимо основных параметров литографического процесса (длина волны, апертура и др.), могут быть указаны параметры, отражающие специфику конкретной установки. Любой объектив характеризуется уникальной картиной геометрических (волновых) аберраций. Как показано в работе [2], в суб-100 нм технологиях учет аберраций является обязательным, при этом наиболее значимую роль имеют сферическая аберрация и кома.

Важно понимать, что результатом оптического моделирования должно быть не столько распределение интенсивности света в плоскости фоторезиста, сколько скрытое изображение в резисте, формируемое в ходе фотохимической реакции. Непосредственно после экспонирования эти изображения можно считать одинаковыми, однако в ходе постэкспозиционной термообработки в химически усиленных резистах происходит диффузия кислот, в результате чего меняется форма скрытого изображения [3]. В САПР данный эффект может учитываться в виде первого закона Фика, либо свертки воздушного изображения с кривой Гаусса, при этом ширина распределения определяется инженером.

На точность также влияет вид источника освещения, определенный в оптической модели. В большинстве случаев информация о реальном распределении интенсивности источника не доступна и источник считают идеальным. В работе [4] авторам удалось улучшить точность OPC-модели в среднем на 4–5 нм, используя реальный вид источника.

Кроме того, сама форма модели фоторезиста может меняться. К примеру, из полинома можно исключить перекрестные члены или некоторые параметры можно линеаризовать полином. Любое из этих действий негативно отразится на точности модели, однако увеличит скорость вычислений при моделировании. Таким образом, инженер должен найти компромисс между скоростью и точностью вычислений.

В ходе калибровки большое значение имеет набор данных, полученных с образца. Калибровочная площадка может включать сотни тысяч тестовых структур, однако нет необходимости измерять все, достаточно определить выборку. Встает вопрос о размере выборки и о методике отбора структур. Подробнее данная тема рассмотрена в следующем разделе. Помимо данных измерений для калибровки могут быть использованы СЭМ-снимки

структур, из которых извлекаются контуры в формате GDS. Согласно [5], такой подход повышает точность модели, о чем будет сказано в следующем разделе.

ВЫБОР ДАННЫХ

Наиболее длительным этапом в процедуре калибровки является сбор измерений, если не принимать во внимание изготовление образцов. В случае неавтоматизированных измерений сбор данных может занимать десятки часов, что существенно задерживает время разработки OPC-модели и OPC-решения в целом. Необходимость снижения количества измерений ставит нетривиальную задачу определения оптимального набора структур, подлежащих измерению. Оптимальная выборка должна максимально охватывать пространство параметров изображения, включая при этом минимальное количество структур.

В рамках работы была спроектирована калибровочная площадка, включающая 3300 тестовых структур. Цель исследования – определить минимальное количество структур, обеспечивающее максимальную точность, которая оценивалась бы сравнением результатов моделирования с результатами измерений для 40 структур, не использовавшихся при калибровке. Характеристикой точности было выбрано среднеквадратическое отклонение результатов моделирования от значений на пластине.

Оптическая модель была настроена под литографический процесс с длиной волны 193 нм, апертурой 0,72, 300 нм пленкой фоторезиста и антиотражающим покрытием. Источник освещения квадрупольный с параметрами $\sigma_{in}=0,5$, $\sigma_{out}=0,8$, $\alpha=30^\circ$.

В ходе исследования формировались различные наборы данных, включающие от 40 до 360 структур с шагом 40. Рассмотрим методику формирования наборов.

Каждой тестовой структуре соответствует точка в пространстве параметров изображения (рис. 4; слева). При отборе точек необходимо обеспечить максимальный охват области пространства, которую охватывает весь набор из 3300 структур. Провести такую фильтрацию позволяет кластерный анализ [6]: точки пространства группируются в кластеры, в каждом из которых геометрически выбирается одна точка-центроид (рис. 4; справа). Центроиды соответствуют тестовым структурам, включаемым в конечный набор. В данной работе кластеризация производилась методом k-средних.

Для каждого из сформированных наборов данных была откалибрована модель и исследована ее точность. Результат представлен на рис. 5. Как

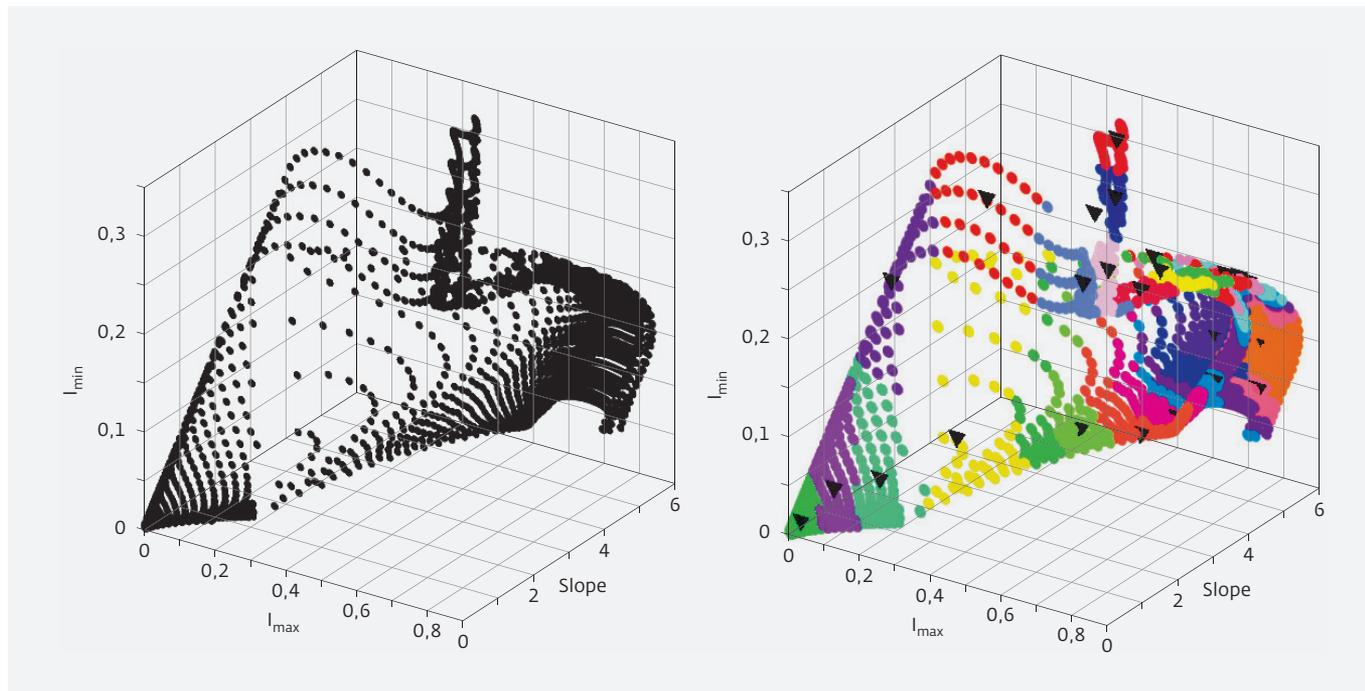


Рис. 4. Кластеризация точек в пространстве параметров изображения

и ожидалось, наборы, состоящие из 40 и 80 структур, дают большую ошибку, которая монотонно уменьшается с увеличением количества измерений. После 280 спад отклонения уменьшается и выходит почти на постоянный уровень 1,4 нм. Таким образом, можно заключить, что оптимальным вариантом будет использование для калибровки от 300 до 350 тестовых структур при условии формирования выборки методом кластерного анализа.

Также к данным измерений тестовых структур добавлялись данные СЭМ-изображений в виде извлеченных GDS-контуров, что позволило снизить среднеквадратическую ошибку по 40 структурам до 1,18 нм. Результат моделирования показан на рис. 6. Из рисунка видно, что включение контуров в набор калибровочных данных привело к более точному моделированию концов линий.

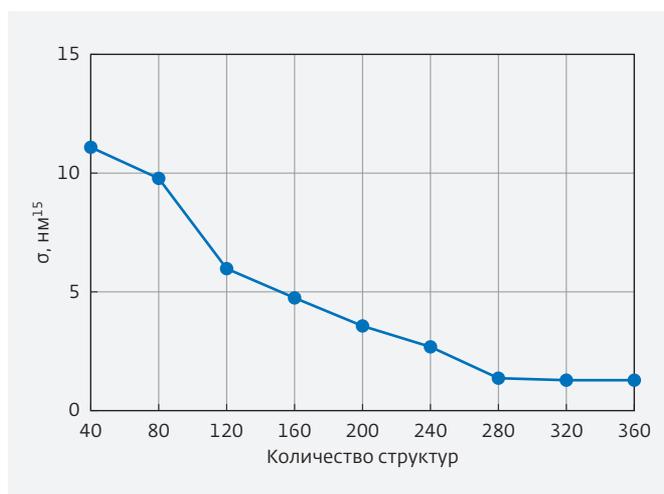


Рис. 5. Зависимость точности модели от числа измерений

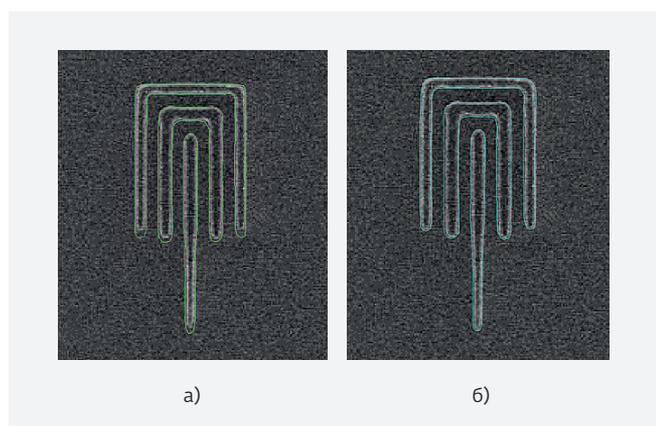


Рис. 6. Моделирование контура: а – модель откалибрована без использования СЭМ-изображений; б – калибровка проведена с использованием СЭМ-контуров нескольких тестовых структур

Таблица. Влияние формы полинома на точность модели

Форма полинома	σ , нм
T (I_{\max} , I_{\min} , Slope, Factor)	1,38
T (I_{\max} , I_{\min} , Slope, Factor) Без перекрестных членов	1,61
T (I_{\max} , I_{\min} , Slope)	2,17
T (I_{\max} , Slope)	7,12
T (I_{\max} , I_{\min} , Slope, Factor) Линейная	6,60

ВЫБОР ФОРМЫ МОДЕЛИ

Как было сказано ранее, точность, с которой полином описывает конкретный литографический процесс, зависит от формы самого полинома. Авторами было исследовано влияние вида уравнения на ошибку модели. Для каждой формы уравнения модель калибровалась по одному набору данных. Оценка точности проводилась сравнением результатов моделирования с результатами измерений 40 верификационных структур. Результат приведен в таблице, из которой видно, что исключение перекрестных членов из исходного уравнения незначительно увеличивает ошибку, в то время как исключение параметров и линеаризация функции могут увеличить ее в разы.

В виду отсутствия четкого критерия, определяющего требования к точности OPC-модели, для дальнейшей разработки OPC-решения авторами была принята модель № 1 как имеющая наименьшую ошибку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ключевыми факторами, определяющими точность конечной OPC-модели, являются набор калибровочных данных, форма модели, стабильность технологического процесса и настройки оптической модели. Исследование калибровки по различным наборам данных показало, что кластерный анализ является эффективным средством формирования выборки,

а оптимальный размер выборки составляет от 300 до 350 структур. Калибровка моделей с различной формой уравнений показала, что наименьшую точность имеют линейный полином и полином от двух параметров (I_{\max} , Slope), в то время как наилучший результат показала модель, включающая все параметры плюс перекрестные члены.

OPC-модель, полученная в данной работе, будет использована авторами для дальнейшей разработки OPC-решения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Красников Г.Я., Горнев Е.С.** Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО "НИИМЭ и Микрон". История отечественной электроники. В 2-х т. – М., 2012.
2. **Depre L., Cork C., Drapeau M.** Accounting for lens aberrations in OPC model calibration. Proc. SPIE 6349, Photomask Technology 2006, 63494L (October 20, 2006); doi:10.1117/12.686044.
3. **Hiroshi Fukuda, Keiko T. Hattori.** Quasi-physical model for fast resist contour simulation: importance of lens aberrations and acid diffusion in LSI pattern design. Proc. SPIE 3334, Optical Microlithography XI, 154 (June 29, 1998); doi:10.1117/12.310745.
4. **Bodendorf Ch.T., Schlieff R.E., Ziebold R.** Impact of measured pupil illumination fill distribution on lithography simulation and OPC models. Proc. SPIE 5377, Optical Microlithography XVII, 1130 (May 28, 2004); doi:10.1117/12.535575.
5. **Granik Yu.** Calibration of compact OPC models using SEM contours. Proc. SPIE 5992, 25 annual BACUS Symposium on Photomask Technology, 59921V, (November 05, 2005); doi 10.1117/12.632218.
6. **Vengertsev D., Kim K., Seung Hune Yang; Shim S., Moon S., Shamsuarov A., Lee S., SeongWoon Choi, Jungdal Choi, Ho-Kyu Kang.** The new test pattern selection method for OPC model calibration, based on process of clustering in a hybrid space. Proc. SPIE 8522. Photomask Technology 2012, 85221A (December 6, 2012); doi: 10.1117/12.953827.

ИССЛЕДОВАНИЕ УМЕНЬШЕНИЯ ДЕГРАДАЦИИ LOW-K ДИЭЛЕКТРИКА ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРА НА СТЕНКИ ПОР

► А.А. Резванов^{1,2}, Л. Чанг³, Ж.-Ф. де Марнефф³, М.Б. Криштаб³, Н.Хакер⁴, Л. Чанг⁴, М.Р. Бакланов³
¹МФТИ (ГУ), ²АО "НИИМЭ", ³Imec vzw, ⁴SBA Materials Inc

В данной работе изучается защита пористых low-k диэлектриков от деградации при травлении в плазме за счет пассивации стенок пор полимером. В процессе изучения были проверены три полимера PMMA, PS-pro (полистирол) и PDM. Пассивация пор PDM значительно улучшает химическую стабильность материала к 0,5%-ному раствору HF. После травления толщина поврежденного слоя существенно уменьшается с увеличением концентрации полимера, особенно в CCP-камере. Адсорбция влаги, однако, уменьшается незначительно, что ведет к росту диэлектрической постоянной.

INVESTIGATION OF REDUCING LOW-K DIELECTRIC PLASMA DAMAGE BY THE PROTECTIVE POLYMER SELECTIVE DEPOSITION ON THE PORE WALLS

A.A. Rezvanov^{1,2}, L. Zhang³, J.-F. de Marneff³, M.B. Krishtab³, N. Hacker⁴, L. Zhang⁴, M.R. Baklanov³

¹MIPT (SU), ²MERI SC, ³Imec vzw, ⁴SBA Materials Inc

Polymer grafting of pore sidewalls is studied as a protecting agent against processing damage. PMMA, PS-pro and a tailored polymer PDM are considered as potential candidates. Using grafted PDM, the porous low-k chemical stability, in 0.5% diluted HF, is significantly improved. Concerning plasma damage, methyl depletion is also significantly decreased, mainly in CCP discharge showing high polymerizing character. Moisture uptake is, however, not improved, leading to significant drift in the dielectric constant.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день пористые органосиликатные low-k диэлектрики (OSG), с диэлектрической проницаемостью ниже 2,5, широко исследуются для будущего применения в межсоединениях. Однако их интеграция в BEOL-процесс встречается с множеством проблем, среди которых деградация (повреждение структуры, химическая модификация материала, ведущая к повышению диэлектрической проницаемости) в процессе плазмохимического травления (plasma induced damage – PID). Актив-

ные радикалы плазмы, ионы и фотоны вакуумного ультрафиолета (ВУФ), генерируемые в плазменном реакторе, проникают вглубь low-k диэлектрика, изменяют химическую структуру стенок пор [1, 2]. Как результат, диэлектрик становится гидрофильным из-за ухода большого числа гидрофобных метильных групп и происходит значительное увеличение диэлектрической постоянной и токов утечки [3, 4]. Уровень деградации, с одной стороны, зависит от типа плазменного реактора и химических реагентов, которые используются

в процессе травления, а с другой стороны, зависит от свойств самой диэлектрической пленки (пористость, распределение пор по размерам, взаимосвязанность пор). Было предложено несколько подходов для снижения PID. Недавно разработанный метод с заполнением пор жертвенным полимером (post porosity plasma protection – P4) показал низкие показатели повреждений диэлектрика после процесса травления OSG low-k диэлектриков с большим радиусом пор и высокой пористостью [4, 5]. В данном методе поры диэлектрика заполнялись жертвенным полимером, таким образом, материал становился плотным. Поскольку пористость маскируется, а общее содержание углерода было увеличено, возникла необходимость использования дополнительных "разрушающих" шагов при интеграции (травление, очистка и ХМП). После травления или химико-механической полировки (ХМП) наполнитель удаляется путем термического воздействия, чтобы восстановить первоначальное значение диэлектрической проницаемости. Однако в работах [6, 7] отмечалось, что некоторое проникновение F^* -радикалов все еще наблюдается, что связано с высокой подвижностью фтора в полимере. Альтернативной стратегией защиты пор является криогенное травление диэлектриков [8, 9]. В данном подходе продукты реакции травления или сам газ, используемый в процессе травления, конденсируются в порах и обеспечивается временное заполнение пор. К примеру, при травлении low-k диэлектрика в плазме SF_6 PID значительно уменьшается при снижении температуры стола, на котором лежит Si-подложка с нанесенной пористой low-k пленкой до криогенных (порядка $-120^\circ C$) температур, что соответствует конденсации побочных продуктов реакции. От побочных продуктов впоследствии очень легко избавиться при нагревании пластины до комнатных температур. От остаточных побочных продуктов избавляются при непродолжительном термическом отжиге при температуре $350^\circ C$. Уменьшения уровня деградации диэлектрика также возможно добиться путем повышения концентрации углерода в low-k материале [10]. В этом случае атомы углерода выступают в роли центров захвата для активных радикалов и, к тому же, улучшают механические характеристики пленки [11]. Однако повышенная концентрация углерода в матрице диэлектрика может служить причиной повышения коэффициента термического расширения (КТР). Альтернативное решение основано на пассивации стенок пор выбранными полимерами, которые не будут впоследствии удаляться. Этот полимер-

ный слой, с одной стороны, должен быть очень тонким, чтобы избежать значительного повышения диэлектрической проницаемости, но, с другой стороны, его толщина должна быть достаточной, чтобы обеспечить надежную защиту от активных радикалов плазмы. В данной работе исследуются базовые требования для пассивации пор полимером путем вариации потенциальных кандидатов: PMMA (полиметилметакрилат), PS-pro (полистирол) и PDM SHIELD™ UT002, который представляет собой мономер на основе кремния и с высоким сродством к Si-CH₃-группам, которые располагаются на стенках пор диэлектрика. Было исследовано влияние PDM на изменение морфологических свойств диэлектрика, пористость, распределение пор по размерам, механические свойства. Изучена стойкость PDM к 0,5%-ному раствору плавиковой кислоты с различным временем воздействия. Также проверена эффективность пассивации пор PDM-полимером к деградации в процессе травления, используя TCP- и CCP-разряды: Ar, O₂, CF₄ (TCP) и Ar/CF₄ (CCP). В качестве материала для основных экспериментов использовался пористый low-k диэлектрик SOG 2.2, полученный методом центрифугирования (spin-on) с диэлектрической проницаемостью 2,2 и пористостью около 39%. В качестве референта использовался OSG-материал, полученный методом PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) с диэлектрической постоянной 2,7 и пористостью около 14%. Данный материал, с низкой пористостью, брался для того, чтобы проводить сравнительный анализ с образцами после пассивации (так как уменьшается пористость).

СЕЛЕКЦИЯ ПОЛИМЕРА

Первые работы по этому направлению проводились с использованием стандартных полимеров: полиметилметакрилата и полистирола*. На начальном этапе полимер наносился на поверхность 300 мм кремниевой пластины со слоем диэлектрика методом центрифугирования при скорости вращения 2000 об/мин в течение 30 с. Далее пластина с диэлектриком и полимерной пленкой на поверхности подвергалась термической обработке при 190 и 280°C в течение 10 мин соответственно. Схематически этап нанесения и прогрева показан на рис. 1.

Однако при использовании данного типа полимеров после проведения процесса термического отжига,

* Часть экспериментов с PMMA и PS-pro была проведена профессором М. Ватанабе (Университет Яманаша, Япония) во время его стажировки в Imec.

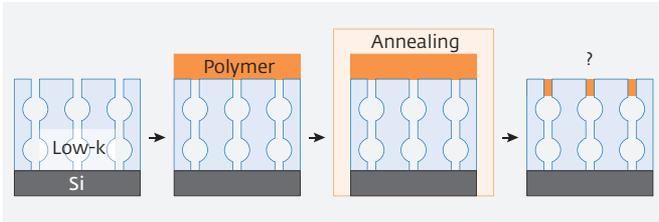


Рис. 1. Схематическое представление этапов нанесения полимера (2 000 об/мин, 30 с) и последующего прогрева (190°C, 280°C, 10 мин)

полимер не диффундировал вглубь диэлектрика, а только застревал на поверхности low-k. Данное предположение основано на результатах измерения толщины пленки, показателя преломления, масс-спектрометрии вторичных ионов (ToF-SIMS) и порометрии. Результаты эллипсометрии показывают, что после прогрева при малых концентрациях полимер покрывает стенки пор только в приповерхностном слое на глубине порядка 25 нм для обоих случаев, а при больших концентрациях поры полностью забиваются полимером, как в методе P4 (рис. 2).

Измерения ToF-SIMS также показывают (рис. 3а), что после отжига PMMA практически не проникает вглубь пор, а лишь осаждается в приповерхностном слое диэлектрика. Наиболее вероятно, что с самого начала происходит "запечатывание" пор полимером, что в последующем мешает проникновению полимера в поры low-k диэлектрика.

Полученные результаты свидетельствуют, что не удастся получить равномерного покрытия стенок пор диэлектрика. Однако, как показано на том же рис. 3, при использовании полимера PDM происходит обратное: полимер не осаждается на поверхности диэлектрика и покрывает стенки пор равномерно по всей глубине (профиль не изменяется с глубиной). Видно, что с увеличением концентрации полимера повышается интенсивность, что указывает на рост толщины полимерной пленки на стенках пор. Результаты эллипсометрии и порометрии также подтверждают данное предположение, то есть толщина пленки не меняется, однако при этом показатель преломления монотонно растет. Простые расчеты, согласно эллипсометрическим данным и уравнению Лоренца – Лорентца, показывают, что толщина полимерного слоя составляет около одного монослоя во всех случаях.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИДЕИ ПАССИВАЦИИ ПОР LOW-K ДИЭЛЕКТРИКОВ

Поры в low-k диэлектрике могут рассматриваться как капилляры. За счет капиллярных сил полимер проникает вглубь пор. Однако глубина проникновения зависит от корреляции двух факторов: коэффициента поверхностной диффузии и коэффициента поверхностного натяжения. Основываясь на результатах экспериментов с полимерами PMMA и PS-pro, а также на выше указанных соображениях, можно предложить два возможных режима пассивации

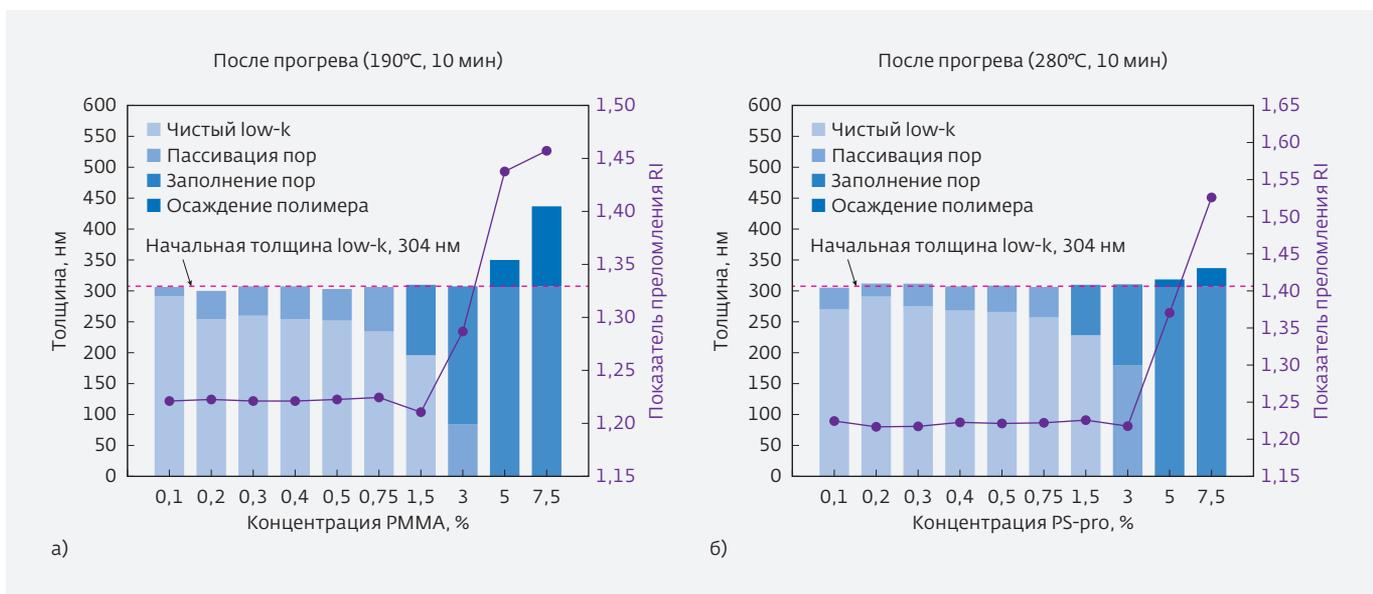


Рис. 2. Толщина low-k диэлектрика и показатель преломления дна пленки (refractive index – RI) как функция концентрации полимера: а – PMMA, б – PS-pro

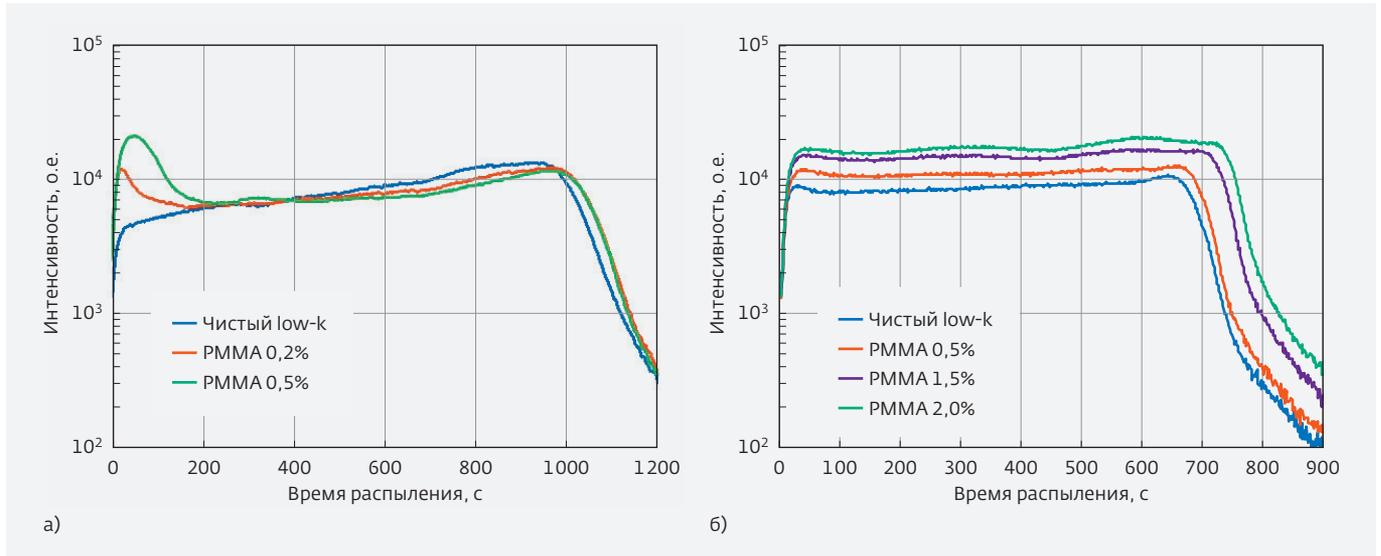


Рис. 3. Профиль углерода по глубине (ToF-SIMS) после нанесения полимера и термического отжига: а – PMMA, б – PDM

пор диэлектрика: высокотемпературное равновесие и низкотемпературный неравновесный режим*.

Режим высокотемпературного равновесия

В данном случае температура процесса настолько велика, что ожидается химическое равновесие между полимером в растворе на поверхности low-k и полимером, который проник вглубь пор. Химический потенциал полимера в растворе на поверхности диэлектрика может быть написан следующим выражением:

$$\mu_1 = RT \ln \left[\frac{C}{C_0} \right], \quad (1)$$

где C – концентрация полимера в растворе на поверхности low-k, C_0 – равновесная концентрация полимера. В порах химический потенциал для полимера может быть представлен в следующем виде:

$$\mu_2 = L\varepsilon, \quad (2)$$

где L – глубина проникновения полимера, ε – молекулярная энергия взаимодействия между поверхностью поры и полимером (на единицу длины). Соответственно, при равновесии химические потенциалы равны друг другу, и мы получаем для глубины проникновения:

* Анализ был проведен по нашей просьбе профессором А. Коломейским из Университета Райса (Техас, США).

$$L = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \left[\frac{C}{C_0} \right]. \quad (3)$$

Так как энергия взаимодействия, что наиболее вероятно, пропорциональна температуре, полученный результат показывает, что при больших температурах глубина проникновения полимера не зависит от температуры и определяется лишь концентрацией полимера в растворе на поверхности диэлектрика.

Низкотемпературный неравновесный режим

В данном случае ситуация более тонкая. Уже наблюдается процесс транслокации полимера. Глубина проникновения полимера будет линейно зависеть от времени процесса. Также естественно предположить, что короткий полимер будет проникать гораздо быстрее, чем длинный полимер, а именно:

$$L = Vt, \quad (4)$$

где L – скорость транслокации. Поэтому, логично предположить, что глубина проникновения будет обратно пропорциональна длине (или молекулярной массе) полимера. Таким образом, глубина проникновения полимера, предположительно, обратно пропорциональна его молекулярной массе для фиксированной температуры и времени термического прогрева.

Исходя из всего выше сказанного можно сделать следующее заключение и предположения:

- состояние, при котором полимер будет проникать в поры, но не будет их полностью заполнять – это равновесие при низкой концентрации полимера и высокой температуре; или это может произойти при неравновесном низкотемпературном состоянии для длинных полимеров и короткого времени термического отжига (случай с PDM);
- полимер будет заполнять поры полностью при равновесном состоянии при высокой концентрации (высокой температуре) или при неравновесном состоянии (низкой температуре) для длинного процесса термического отжига и короткого полимера (случай с PMMA и PS-pro).

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LOW-K ДИЭЛЕКТРИКА ПОСЛЕ ПАССИВАЦИИ ПОЛИМЕРОМ

Равномерность поверхности диэлектрика (SOG 2.2) после нанесения полимера на 300 мм пластины была проанализирована с помощью оптического микроскопа. Результаты наблюдения показали, что практически по всей поверхности пластины сохраняется однородность и равномерность покрытия, исключение составили только края пластины, где наблюдаются некоторые дефекты. Наиболее вероятно, что эти дефекты связаны с наличием крупных примесей самого раствора, либо же загрязнения, которые образовались в процессе нанесения (ручная подача полимера, без фильтрации).

На рис. 4 показано изменение основных физических свойств диэлектрика после нанесения PDM-полимера. Показатель преломления линейно растет с ростом концентрации полимера, в то время как пористость падает с 39% (начальное значение) до 29% для раствора PDM 2%. Это указывает на то, что полимер диффундирует вглубь пленки и не закупоривает поры на поверхности low-k диэлектрика. Диэлектрическая проницаемость материала растет как функция концентрации полимера, и разница между начальным значением и после пассивации PDM 2% составляет около $\Delta k \approx 0,2$. Не наблюдается существенного изменения механических свойств пленки. Как описывалось в работе [12], механические свойства пористых OSG диэлектриков зависят от двух параметров: матрицы диэлектрика и морфологии пор. Улучшения механических свойств можно добиться путем создания более плотной структуры матрицы в процессе удаления порогена посредством

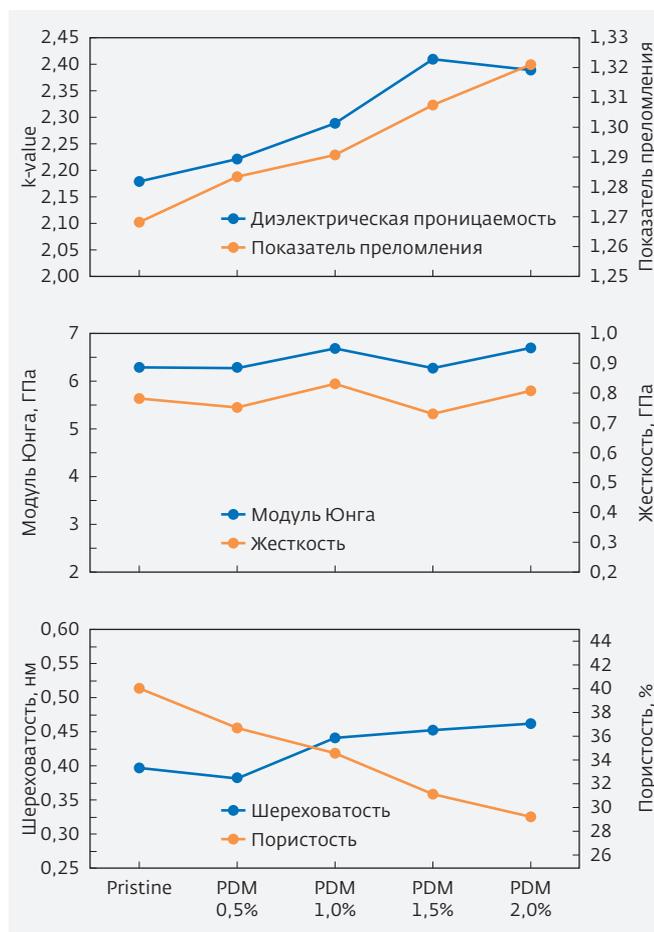


Рис. 4. Изменение диэлектрических (k-value), оптических (RI при 633 нм), структурных (пористость), морфологических (шероховатость) и механических свойств (модуль Юнга, жесткость) пористого low-k диэлектрика в зависимости от концентрации полимера

воздействия температуры и ультрафиолетового (УФ) излучения [13].

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ LOW-K ДИЭЛЕКТРИКА ПОСЛЕ ПАССИВАЦИИ PDM-ПОЛИМЕРОМ

Химическая стабильность low-k диэлектриков является ключевым требованием для их успешной интеграции, так как жидкостная обработка с использованием, как правило, окисляющей химии является необходимым этапом после сухого травления. Применение разбавленного 0,5%-ного раствора плавиковой (HF) кислоты получило широкое применение для проведения сравнительных испытаний для low-k диэлектриков. Жидкостное травление пористых low-k диэлектриков можно разделить на три основных этапа [14]:

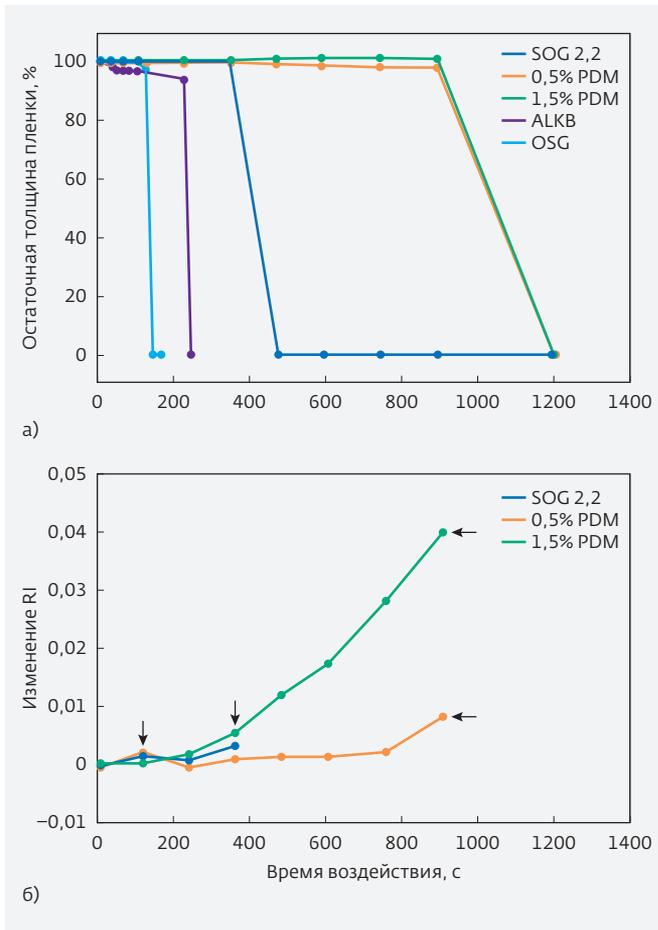


Рис. 5. Изменение толщины и показателя преломления пленки в зависимости от времени воздействия 0,5%-ным раствором HF-кислоты

- инкубационный период, в процессе которого ни толщина, ни показатель преломления пленки не изменяются;
- начало снижения показателя преломления, толщина при этом остается неизменной, что означает начало медленного растрыва пор изнутри;
- травление материала уже во всех направлениях (снижение и показателя преломления, и толщины).

На рис. 5 видно, что с добавлением полимера удается повысить инкубационный период в 2,5 раза, при этом форма зависимости никак не меняется. Это означает, что PDM не вносит значительных изменений в процесс жидкостного травления материала. Также можно заключить, что PDM равномерно покрывает стенки пор тонким слоем по всей глубине диэлектрика, так как нет дефектов/каналов, через которые HF-кислота могла бы пробраться к матрице материала. Изменение показателя преломления

для SOG 2.2 (без полимера) практически невозможно измерить, так как кислота при взаимодействии с матрицей мгновенно начинает разъедать/травить материал изнутри, что ведет к падению показателя преломления, близкому к единице [15]. С добавлением PDM этот процесс существенно затормаживается, и для образца с концентрацией полимера 1,5% снижение показателя преломления составляет около 0,04 после 12 мин воздействия (рис. 5б).

На рис. 6 показан ИК-спектр low-k диэлектрика после пассивации стенок пор полимером PDM 0,5 и 1,5% и воздействия 0,5%-ного раствора плавиковой кислоты. В области больших значений волнового числа (рис. 6а) диапазон 2850–2950 см⁻¹ соответствует колебаниям CH₂ связей, которые содержатся в PDM-полимере (ароматические кольца).

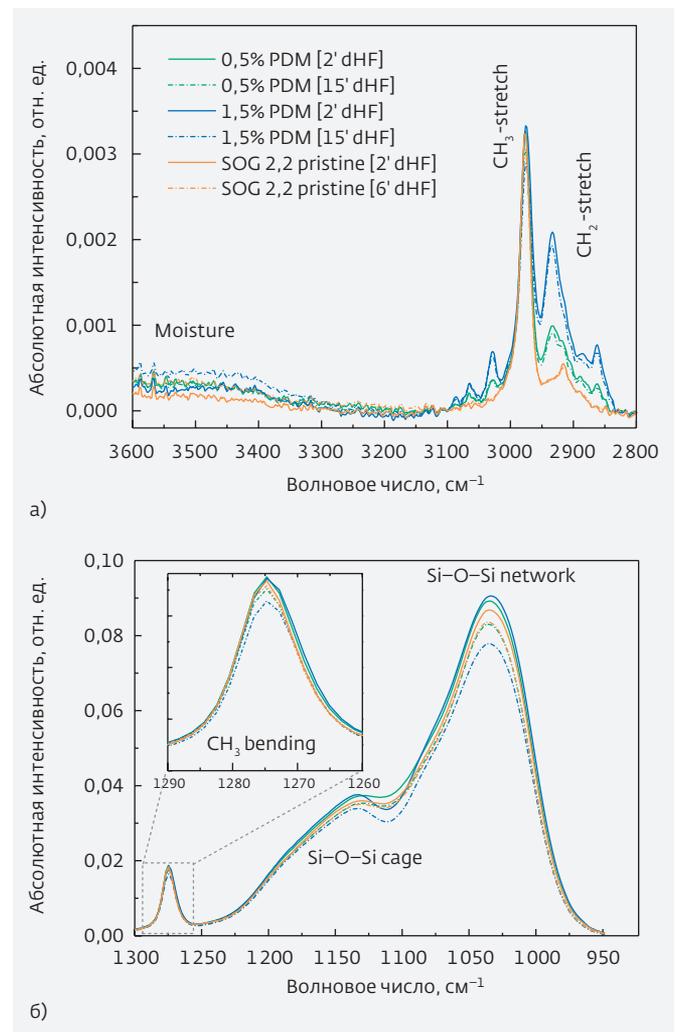


Рис. 6. ИК-спектр SOG 2.2 диэлектрика после пассивации 0,5 и 1,5% PDM после воздействия 0,5%-ного раствора плавиковой кислоты

Видно, что этот пик возрастает с ростом концентрации полимера и никак не изменяется после воздействия HF-кислоты. Это указывает на то, что полимер не удаляется в плавиковой кислоте, что вполне ожидаемо для органических соединений. В области низких значений волнового числа (рис. 6б) пик 1275 см^{-1} соответствует колебаниям Si-CH₃ связей. Также видно, что он не снижается после воздействия плавиковой кислоты, лишь некоторое снижение наблюдается для PDM 1,5%. Таким образом, можно заключить, что PDM равномерно покрывает стенки пор, значительно повышается химическая стабильность пленки. С другой стороны, хоть и инкубационный период значительно увеличивается, но рост ΔRI указывает на то, что пассивация полимером не обеспечивает полную защиту Si-O-Si матрицы. То есть, на начальном этапе PDM выступает в роли мембраны, которая предотвращает значительное проникновение HF-кислоты в слой матрицы диэлектрика. Однако с ростом времени воздействия, Si-O-Si матрица начинает постепенно травиться изнутри, в результате возрастают механические напряжения, что впоследствии ведет к коллапсированию матрицы и растрескиванию полимерной пленки. Как итог, все больше и больше HF-кислоты проникает сквозь полимерную мембрану, и диэлектрик начинает быстро травиться.

ВЛИЯНИЕ ПАССИВАЦИИ ПОР PDM-ПОЛИМЕРОМ НА ДЕГРАДАЦИЮ ДИЭЛЕКТРИКА ПРИ ТРАВЛЕНИИ

В таблице показаны значения скорости травления в двух типах используемых реакторах. В TSP-реакторе не подавалось напряжение смещения, то есть в данном режиме удаление материала в основном происходит в результате химического взаимодействия между low-k и разрядом плазмы (нет реактивно ионного травления – РИТ). Газ CF₄ использовался для того, чтобы посмотреть воздействие на диэлектрик радикалов F*, Ar использовался как источник сильного ВУФ-излучения (наибольший пик при 106 нм), O₂ является типичной химией для удаления полимеров, поэтому было необходимо проверить стойкость PDM к кислородной плазме. В CCP-камере использовалась смесь Ar/CF₄. В данном типе реакторов используется двухэлектродная система, поэтому отношение C/F будет высоким и при приложенном напряжении смещения травление будет проходить по РИТ-механизму. Из таблицы видно, что скорость травления в CCP-реакторе в 3–5 раз выше, чем в TSP, что означает высокую важность высокоэнергетических ионов в процессе трав-

Таблица. Скорость травления (нм/мин) чистого SOG 2.2 и после пассивации 0,5, 1,0, 1,5 и 2% PDM и образца для сравнения OSG 2.7 для двух типов реакторов

Материал	Тип разряда			
	ICP, нм/мин			CCP, нм/мин
	Ar	CF ₄	O ₂	Ar/CF ₄
Чистый SOG 2.2	0	36	39	178
SOG 2.2 + 0,5% PDM	0	33	52	165
SOG 2.2 + 1% PDM	0	32	48	150
SOG 2.2 + 1,5% PDM	0	31	44	143
SOG 2.2 + 2% PDM	0	29	33	136
OSG 2.7	0	18.5	17	153

ления. В случае травления в плазме Ar скорость травления была практически равна нулю, так как энергия ионов (без приложенного смещения) очень мала и не достаточна для уменьшения толщины пленки. Механизмы травления в плазмах CF₄ и O₂ носят совершенно разный характер. В первом случае будут образовываться летучие соединения (SiF_x, COF₂, CO₂, CH_x...), в то время как в плазме O₂ образование подобных соединений невозможно будет происходить лишь окисление пленки.

В TSP-камере, для не- или низкополимеризующих газов из-за высокой степени диссоциации и высокой плотности активных радикалов скорость травления значительно ниже, чем диффузия радикалов внутрь пленки [16]. На рис. 7 показана эволюция толщины поврежденного слоя (EDL) и адсорбция влаги (пик воды). EDL был посчитан на основе ИК-спектров пленок после травления по уменьшению Si-CH₃-пика [8]. Пик воды представляет собой интеграл в области волновых чисел 3200–3700 см⁻¹, который соответствует колебаниям OH-групп и Si-OH-групп.

Из рис. 7 видно, что после пассивации стенок пор диэлектрика PDM-полимером удастся снизить повреждение диэлектрика от воздействия радикалов плазмы на 25% (для PDM 2%), от ВУФ фотонов на 15%. Однако не наблюдается никакой защиты от кислородной плазмы. Происходит полное удаление полимера, и большое число Si-CH₃-групп замещается на Si-OH-группы, что приводит к значительному росту поляризуемости материала и, как следствие, к росту диэлектрической постоян-

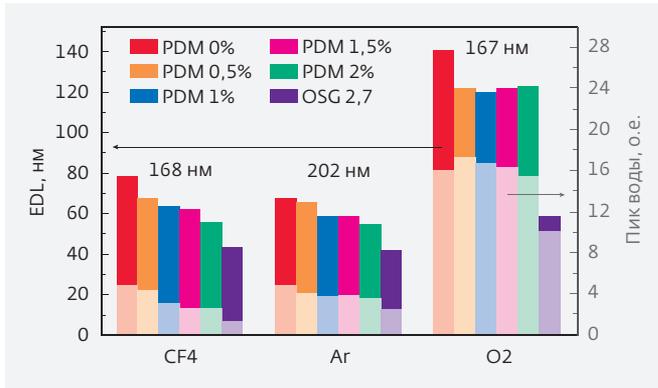


Рис. 7. EDL и пик воды (заштрихованные столбики) после травления в ТСП-реакторе, посчитанные по ИК-спектрам. Все спектры были нормированы на толщину пленки

ной. Пики воды на рис. 7 (заштрихованные столбики) были посчитаны для того, чтобы убедиться, что деструкция метильных групп напрямую связана с адсорбцией воды. К примеру, при травлении в плазме CF_4 радикалы фтора могут прореагировать с метильной группой и в результате образовать связь $Si-CH_2-F$, которая является такой же гидрофобной, как и $Si-CH_3$. В этом случае интенсивность метильного пика на ИК-спектре снизится, а пик воды не возрастет. Однако в нашем случае подобной картины не наблюдается и тренды EDL и пика воды совпадают. Стоит отметить, что значение EDL для референта OSG 2.7 значительно ниже, чем для чистого SOG 2.2, что показывает высокое влияние пористости на процесс деградации.

В случае плазмы ССР присутствие высокого соотношения C/F вместе с высокоэнергетичными ионами ведет к значительно более низкому EDL, так как скорость травления выше, чем скорость диффузии радикалов в материал [16]. Из рис. 8 видно, что с увеличением концентрации полимера толщина поврежденного слоя на порядок меньше, чем в случае ТСП-реактора. Пик воды также на порядок ниже, что обозначает меньшее количество адсорбированной влаги внутри пор.

С увеличением концентрации полимера EDL падает с 19 нм (диэлектрик без пассивации) до 15 нм (для PDM 2%). Однако количество влаги изменяется незначительно. Измеренное изменение диэлектрической постоянной (Δk) не зависит от количества/концентрации полимера, присутствующего в пленке. Таким образом, можно судить о том, что после травления в порах остается еще очень большое количество полимера, который в процессе травле-

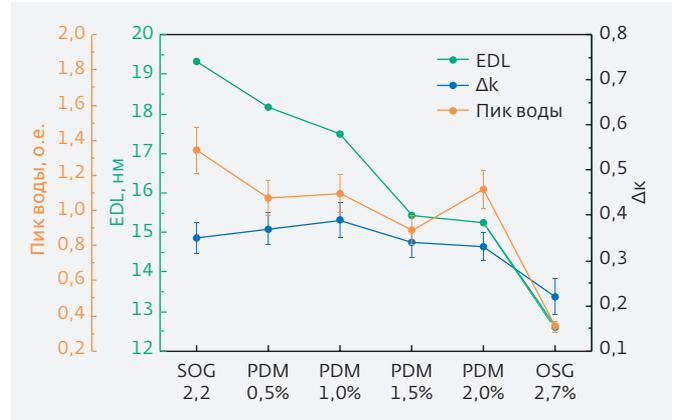


Рис. 8. EDL, пик воды и значение диэлектрической проницаемости после травления в Ag/CF4 плазме в ССР-реакторе

ния становится слегка гидрофильным и адсорбирует на себе воду. Образцы, протравленные в ССР-реакторе, после были помещены в 0,5%-ный раствор плавиковой кислоты на 5 мин.

Из рис. 9 видно, что интенсивность Si-O-Si пика значительно снижается, после дополнительной обработки в HF-кислоте. Это означает, что, наряду с повышением пористости до 55% и снижением показателя преломления до 1,23, в результате обработки удаляется не только внешний поврежденный слой, но и происходит травление материала изнутри. Для сравнения: в образце, который содержит PDM 2%, Si-O-Si-пик слегка изменяется и показатель преломления не меняется, что означает удаление только верхнего поврежденного слоя и PDM остается внутри пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была исследована методика пассивации стенок пор полимером для снижения повреждения low-k диэлектриков при травлении в плазме. PMMA и PS-рго не покрывают поры диэлектрика равномерно, в то время как PDM-мономер покрывает стенки пор равномерно по всей глубине материала. Наличие PDM внутри пор ведет к повышению диэлектрической проницаемости материала, так как он становится плотнее. Пассивация пор PDM ведет к повышению химической стабильности диэлектрика. Однако PDM представляет собой мембрану, что приводит к медленному проникновению HF-кислоты внутрь матрицы. Наличие данного полимера на стенках пор ведет к увеличению защиты диэлектрика и EDL (снижение потерь метильных групп) уменьшается с ростом концентрации полимера. Тем

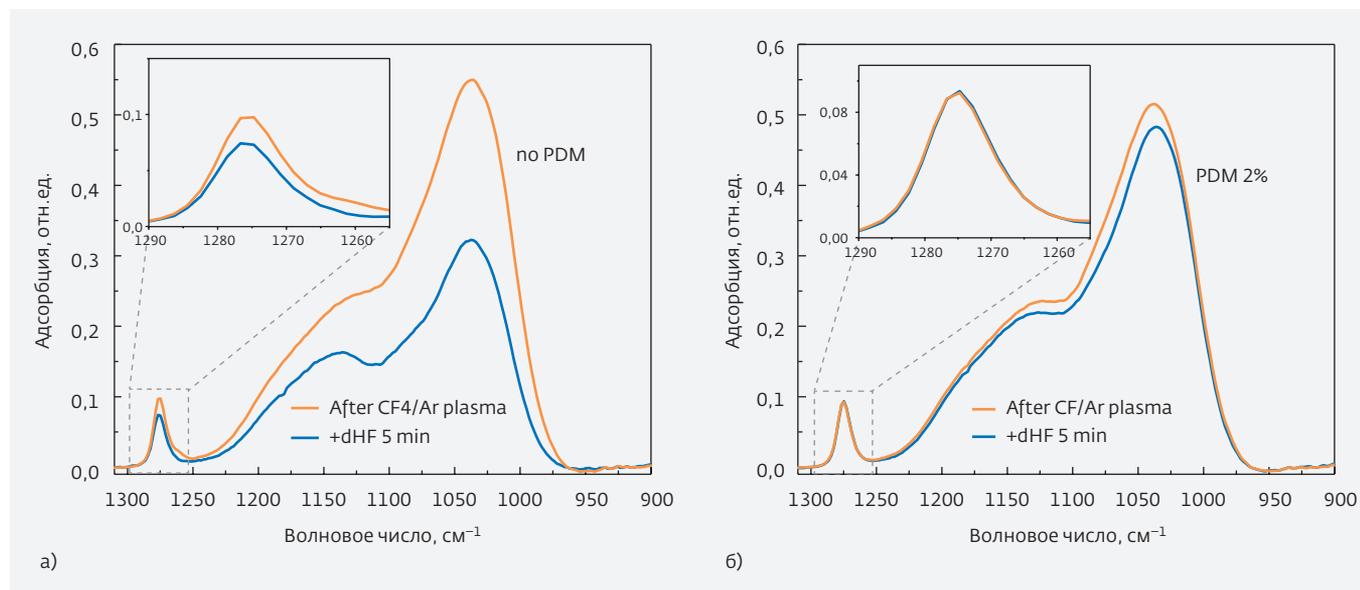


Рис. 9. ИК-спектр low-k диэлектрика после травления в Ar/CF₄ плазме и дополнительной обработки в 0,5%-ном растворе HF-кислоты в течение 5 мин: а – образец без PDM, б – образец с PDM 2%

не менее, нет существенного влияния на адсорбцию влаги и на диэлектрическую проницаемость. После травления полимер все еще остается на стенках пор и, вероятнее всего, в результате травления становится частично гидрофильным. Таким образом, для того чтобы улучшить защиту low-k диэлектриков от деградации в процессе травления путем пассивации стенок пор полимером, структура полимера должна быть модифицирована для получения более низкой диэлектрической постоянной и более высокой стабильности против радикалов плазмы.

Один из соавторов, представитель SBA Materials Лин Чанг, благодарит за финансовую поддержку разработки PDM-материала Отдел науки и Отдел науки для энергии Отделения энергии США (Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231), контракт No. DE-AC02-05CH11231.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Maex K., Baklanov M.R., Shamiryani D., Iacopi F., Brongersma S.H. and Yanovitskaya Z.S.** Low dielectric constant materials for microelectronics // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 8793.
2. **Валеев А.С., Красников Г.Я., Гвоздев В.А., Кузнецов П.И.** Способ изготовления многоуровневой медной металлизации с ультранизким значением диэлектрической постоянной внутриуровневой изоляции. Патент на изобретение, RUS 2548523, 17.12.2013.
3. **Shamiryani D., Baklanov M., Vanhaeleetsch S., Maex K.** Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2002. Vol. 20. P. 1923.
4. **Front T., Volkens W., Purushothaman S., Bruce R., and Dubois G.** Application of the Protection/Deprotection Strategy to the Science of Porous Materials // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 2828.
5. **Front T., Volkens W., Purushothaman S., Bruce R.L., Magbitang T., Miller D.C., Deline V.R., Dubois G.** Post Porosity Plasma Protection: Scaling of Efficiency with Porosity // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 3043.
6. **Heyne M., Zhang L., Liu J., Ahmad I., Toma D., Marneffe de J.-F., Gendt de S., Baklanov M.R.** Quantitative characterization of pore stuffing and unstuffing for postporosity plasma protection of low-k materials // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2014. Vol. 32. P. 062202.
7. **Zhang L., Marneffe de J.-F., Heyne M.H., Naumov S., Sun Y., Zotovich A., Otell el Z., Vajda F., Gendt de S. and Baklanov M.R.** Improved Plasma Resistance for Porous Low-k Dielectrics by Pore Stuffing Approach // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 3098.
8. **Zhang L., Ljazouli R., Lefauchaux P., Tillocher T., Dussarat R., Mankelevich Yu.A., Marneffe de J.-F., Gendt de S., Baklanov M.R.** Damage free cryogenic

- etching of a porous organosilica ultralow-k film // *Electrochem. Solid State Lett.* 2012. Vol. 2. P. 5.
9. **Zhang L., Ljazouli R., Lefaucheux P., Tillocher T., Dussarat R., Mankelevich Y.A.** Low Damage Cryogenic Etching of Porous Organosilicate Low-k Materials Using SF₆/O₂/SiF₄ // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2. P. 131-139.
 10. **Ryan E.T., Gates S.M., Grill A., Molis S., Flaitz P., Arnold J., Sankarapandian M., Cohen S.A., Ostrovski Y., Dimitrakopoulos C.** Property modifications of nanoporous pSiCOH/pSiCOH dielectrics to enhance resistance to plasma-induced damage // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 9. P. 094109.
 11. **Maidenberg D.A., Volksen W., Miller R.D., Dauskardt R.H.** Toughening of nanoporous glasses using porogen residuals // *Nature Materials.* 2004. Vol. 3. P. 464-469.
 12. **Vanstreels K., Wu C., Baklanov M.R.** Mechanical stability of porous low-k dielectrics // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 3058-3064.
 13. **Urbanowicz A.M., Vanstreels K., Verdonck P., Shamiryan D., Gendt de S., Baklanov M.R.** Improving mechanical robustness of ultralow-k SiOCH plasma enhanced chemical vapor deposition glasses by controlled porogen decomposition prior to UV-hardening // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 104122.
 14. **Shamiryan D., Baklanov M.R., Vanhaelemeersch S., Maex K.** Controllable Change of Porosity of 3-Methylsilane // *ECS Sol. S. Lett.* 2001. Vol. 4. P. F3-F5.
 15. **Verdonck P., Le Q.T., Devonport J., Huanca D.R., Santos Filho dos S.G., Conard T., Meersschaut J., Baklanov M.R., Elshocht van S.** Determination of the Model for the Chemical Structure of Porous PECVD Low-k Films // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 3140-3145.
 16. **Baklanov M.R., Marneffe de J.-F., Shamiryan D., Urbanowicz A.M., Shi H., Rakhimova T.V., Huang H., Ho P.S.** Plasma processing of low-k dielectrics // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. P. 041101.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ ТРИММИНГ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУР КРЕМНИЕВОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

► В.А. Четвериков^{1, 2}, А.Г. Итальянцев², Г.В. Баранов^{1, 2}

¹МФТИ (ГУ), ²АО "НИИМЭ"

Представлены основные технологические преимущества и недостатки тримминга кремниевых структур с помощью проведения твердофазных реакций (ТФР) на их поверхности. Рассчитывается коэффициент тримминга и описываются возможности использования сопутствующих эффектов в объеме кремния при росте пленки новой фазы на его поверхности. Описаны экспериментально достигнутые результаты тримминга Si-"плавников" FinFET-структур, сформированных в технологии с топологической нормой 90 нм. Отмечается, что с помощью ТФР-тримминга удается воспроизводимо уменьшить толщину Fin-элементов с 90 до 30 нм.

SOLID-PHASE TRIMMING TO FORM STRUCTURES OF SILICON MICROELECTRONICS

V.A. Chetverikov^{1, 2}, A.G. Italyansev², G.V. Baranov^{1, 2}

¹MIPT (SU), ²MERISC

Presented the main technological advantages and disadvantages of trimming silicon structures by using the solid-phase reactions (SPR) on their surface. Calculated constant of trimming and described the possibility of using accompanying effects in volume of silicon during the growth of new phase film on its surface. Described experimentally achieved results of trimming Si Fin structures formed in technology with 90 nm topological norm. Noted, that using SPR trimming is possible to reduce thickness of the Fin elements from 90 to 30 nm reproducibly.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование минимальных топологических размеров полупроводниковых структур является одной из основных задач микроэлектроники [1]. Для ее решения, помимо совершенствования оборудования и методов литографии, разрабатываются методы, направленные на получение структур с топологическими размерами, меньшими предельных фотолитографических возможностей. Наиболее известным методом преодоления предела литографии является тримминг, то есть технологическая операция "удаления" материала с боковой поверхности исходно сформированных структур. Несмотря на то что тримминг не приводит к увеличению плотности упаковки элементов в приборном чипе, его применение важно, например, с точки зрения увеличения частотных свойств транзисторных структур. Наиболее распространенный и изученный вид тримминга, так называемый ПХТ-тримминг, основан на плазмохими-

ческим травлении (ПХТ) фоторезистивной маски. В работе рассмотрен новый перспективный метод, получивший название "твердофазный тримминг", исследованы его физические основы, включая кинетику протекания твердофазных реакций, лежащих в основе данного метода.

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ТРИММИНГА

Под твердофазной химической реакцией (ТФР) будем понимать химическую реакцию, в которой хотя бы один исходный компонент находится в твердом агрегатном состоянии, другой может находиться в любом агрегатном состоянии, и результатом реакции является пленка новой твердой фазы. Эффект уменьшения линейных размеров структуры за счет протекания на ее поверхности ТФР с образованием пленки новой твердой фазы с последующим ее удалением представлен на рис. 1.

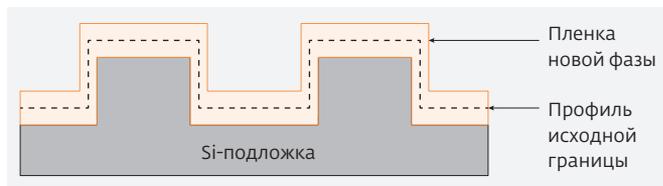


Рис. 1. Иллюстрация процесса твердофазного тримминга

В качестве примера ТФР в микроэлектронике можно привести реакции формирования силицидов металлов, когда оба исходных компонента находятся в твердом состоянии, а также реакции образования SiO_2 и Si_3N_4 , когда один из компонентов – газ. В любом случае пленка новой фазы частично строится за счет атомов подложки, что и приводит к триммингу.

АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТА ТРИММИНГА ПРИ ТФР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Важными параметрами, характеризующими возможность использования ТФР для задач тримминга, являются характерная температура реакции, а также коэффициент тримминга α , который определим как отношение глубины роста пленки новой фазы за счет подложки Δh к ее общей толщине h . Далее выполним теоретическую оценку значений α для различных ТФР, рост которых происходит со стороны границы раздела пленки с подложкой. Механизм роста пленки с ее внутренней или внешней стороны определяется тем, какой из компонентов является доминирующим диффузантом (рис. 2).

К ТФР, в которых реакция преимущественно протекает на внутренней границе раздела, например, относятся некоторые реакции образования силицидов металлов. В первой строке таблицы 1, по данным [2], указаны реакции, в которых преимущественным диффузантом являются атомы кремния, во второй – атомы металла.

Предметом нашего рассмотрения будут реакции кремния с Co, Ni и V. Следует иметь в виду, что ТФР в системе Si-Pt исключена из рассмотрения из-за нетехнологичности пленок силицида платины в кремниевой технологии. Помимо указанных в табл. 1, для задач тримминга возможно использование реакций с образованием пленок SiO_2 и Si_3N_4 , также растущих со стороны внутренней границы раздела.

Для реакций Si с Co, Ni и V, а также реакций термического

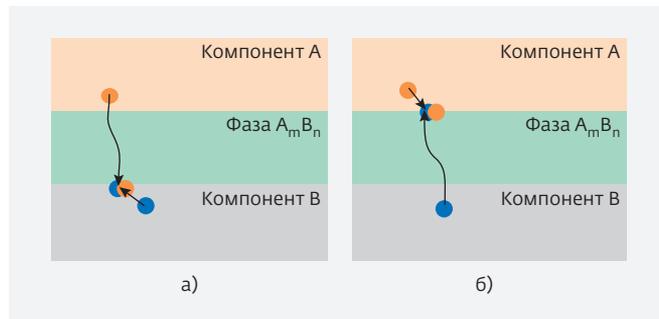


Рис. 2. а – реакция на внутренней границе раздела при доминирующем диффузанте компонента А; б – реакция на внешней границе раздела при доминирующем диффузанте компонента В

окисления и роста пленки нитрида кремния, численная оценка коэффициента тримминга α выполнена на основе обобщенной теории ТФР [3]. При расчете α произведены теоретические оценки расположения молекулы новой фазы по обе стороны от границы раздела растущей пленки с подложкой. Сделано предположение, значение α определяется долей объема молекулы встроенной в подложку. На рис. 3 схематично демонстрируется смысл коэффициента α при встраивании молекулы новой фазы $A_x B_y$ на границе раздела подложки В с компонентом А.

В системе $A_{m\alpha} - B_{m\beta}$ коэффициент α определим, как долю объема атомов подложки в объеме всех атомов молекулы $A_x B_y$:

$$\alpha = \frac{y\Omega_B}{x\Omega_A + y\Omega_B} \quad (1)$$

Объем атома Ω_A и Ω_B в своей фазе определяется выражением:

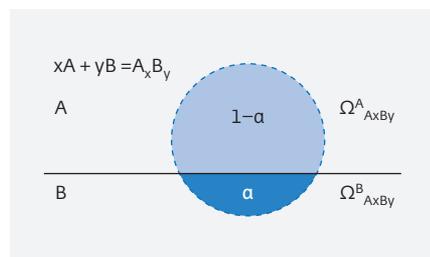
$$\Omega = \frac{M}{\rho N_A} \quad (2)$$

где M – молярная масса; ρ – удельная плотность; N_A – число Авогадро.

В системе $A_{\alpha\beta} - B_{m\beta}$ выражение для коэффициента α принимает вид:

Таблица 1. Преимущественные диффузаны в системах металл – кремний

Преобладающий диффузант кремний	TiSi	HfSi	TaSi ₂	MoSi ₂	WSi ₂	FeSi
Преобладающий диффузант металл	V ₃ Si	Co ₂ Si	Ni ₂ Si	Pt ₂ Si		



$$\alpha = \frac{yM_B}{M_{AxBy}}, \quad (3)$$

где M_B – молярная масса компонента B; M_{AxBy} – молярная масса новой молекулы.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения коэффициента α для рассматриваемых реакций. Для случая образования SiO_2 расчет далее будет сопоставлен с экспериментальным результатом.

Из данных таблицы видно, что коэффициент встраивания α лежит в диапазоне значений 0,3–0,6. Это указывает на то, что существенная доля атомов подложки переходит в состав пленки новой фазы и ожидаемая эффективность тримминга высока. Кроме того, характерная температура рассмотренных реакций лежит в диапазоне 400–1200 °С, что приемлемо для технологии кремниевой микроэлектроники.

Следует отметить, что, кроме удаления материала подложки, ТФР сопровождается процессом генерации неравновесных собственных точечных дефектов (ТД) [3], диффундирующих впоследствии в объем подложки. Это касается реакций, протекающих с внутренней и внешней границы раздела. Механизм образования ТД при реакции на внутренней границе связан с необходимостью встраивания молекулы новой фазы в кристаллическую решетку кремниевой подложки, сопровождающейся возникновением локальных упругих напряжений, релак-

Рис. 3. Схематическое изображение встраивания молекулы новой фазы в подложку

сация которых и предопределяет генерацию неравновесных ТД. При этом ТД могут быть как вакансиями, так и собственными атомами в междоузлиях. При реакции на внешней границе механизм образования ТД связан с возникновением вакансии при уходе атома подложки через пленку. Данный эффект, сопутствующий ТФР, одновременно с триммингом или в качестве отдельной операции может найти применение при формировании сложных топологических профилей легированных областей за счет "затягивания" примесных атомов [4] в области, пересыщенные вакансиями или междоузельными атомами.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Твердофазный тримминг выполнен на периодической структуре "плавников", являющихся телом канала Tri-gate-транзистора. В качестве подложек использовались кремниевые пластины с кристаллографической ориентацией (100). Тестовая структура сформирована с использованием фотшаблона, представляющего собой периодическую последовательность светлых и темных полос шириной 90 нм с регулярным шагом 180 нм. На рис. 4 представлен РЭМ-снимок поперечного сечения исходной тестовой структуры для тримминга. Профиль структуры представляет собой Si-"плавники" шириной 90 нм и высотой 320 нм и расположены с шагом 180 нм. На верхней поверхности "плавников" присутствует слой жесткой маски Si_3N_4 толщиной 120 нм, оставшейся после формирования периодической структуры.

Твердофазный тримминг проведен с помощью реакции термического окисления кремния с образованием SiO_2 . Выбор данного типа ТФР обусловлен технологичностью процесса термического окисления кремния в микроэлектронике. Нитридная маска служит защитным слоем, препятствующим окислению Si-плавников в вертикальном направлении.

Рост пленки SiO_2 проведен при температуре $T = 820$ °С при давлении в камере 1 атм. С целью получения пленок SiO_2 толщинами 30, 70 и 80 нм, исходя из рассчитанного значения коэффициента тримминга α , было теоретически рассчитано время процесса окисления, составившее 20, 40 и 50 мин соответственно.

Таблица 2. Основные параметры перспективных видов ТФР применительно к задачам тримминга

Исходная фаза A	Реакция	M, г/моль	ρ , г/см ³	α	T, °C
Ni	$2\text{Ni} + \text{Si} = \text{Ni}_2\text{Si}$	58,70	8,9	0,474	400
Co	$2\text{Co} + \text{Si} = \text{Co}_2\text{Si}$	58,93	8,9	0,473	400
V	$3\text{V} + \text{Si} = \text{V}_3\text{Si}$	50,94	6,11	0,323	700
O ₂	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	60,06*	–	0,467	800
N ₂	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$	140,28**	–	0,601	1 200

* и ** – молярные массы посчитаны для вещества в новой фазе, то есть для SiO_2 и Si_3N_4 соответственно.

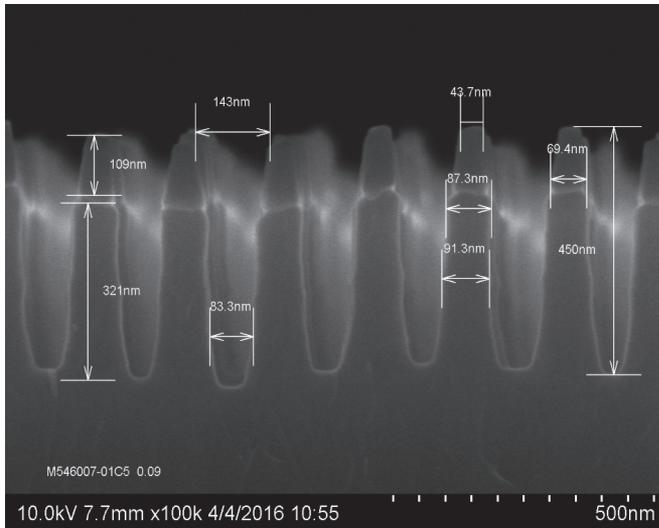


Рис. 4. РЭМ-снимок поперечного сечения тестовой структуры до начала тримминга

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены РЭМ-фотографии тестовых структур после их термического окисления с расчетными временами и толщинами пленки SiO₂.

Результаты измерений линейных размеров каждой из структур, представленных на рис. 5, приведены в табл. 3. В зависимости от режима тримминга удалось снизить ширину активной части Si-"плавника" на (27-83)%. Экспериментально определенное значение коэффициента тримминга α составило 0,45, что соответствует литературным данным [5] и теоретически рассчитанному значению (см. табл. 2).

Замеры толщины проводились на нескольких уровнях высоты плавников. На рис. 6 представлена зависимость толщины окисла от номера уровня измерения. Видно, что толщина образовавшегося окисла в структуре не лимитировалась доступом молекул окислителя в узкие щели тестовой структуры.

Следует отметить, что неоднородность ширины "плавников" в абсолютных значениях на рис. 4 не увеличилась после тримминга и определяется конфигурацией боковых поверхностей исходной тестовой структуры. Тем не менее исходная шероховатость, некритичная в начальных структурах, приводит к существенной относительной неоднородности "плавника" после его тримминга.

На структурах, время окисления которых составляло 40 мин, пленка SiO₂ была удалена в растворе плавиковой кислоты (рис. 7). После удаления пленки структура оставалась механически устойчивой и позволяла производить с ней дальнейшие операции.

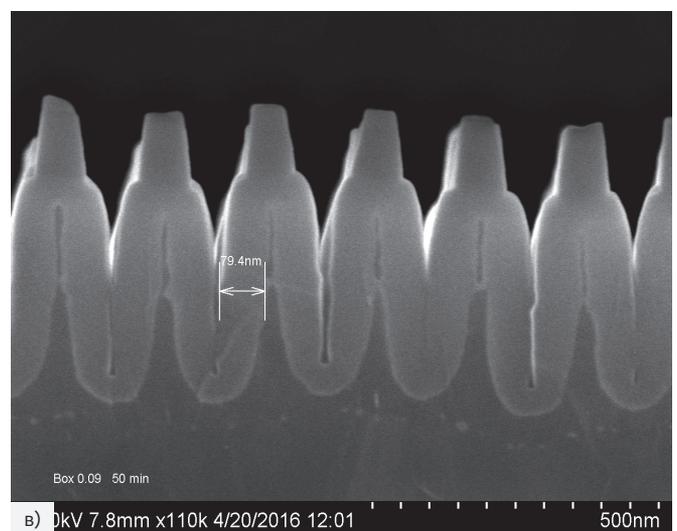
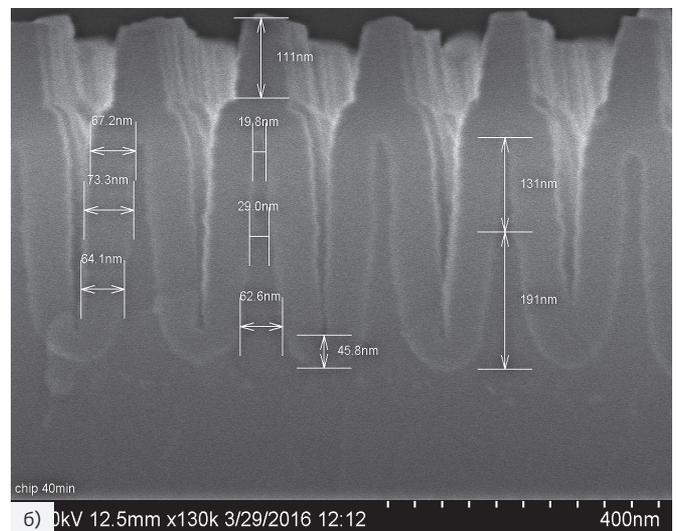
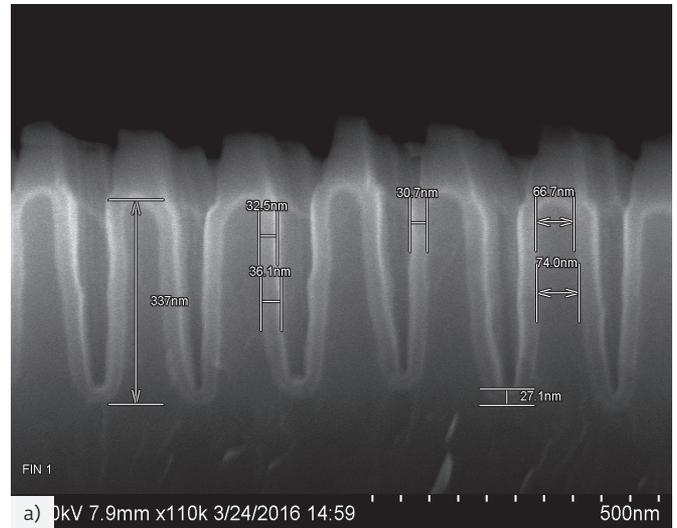


Рис. 5. РЭМ-снимки поперечного сечения тестовой структуры после ее термического окисления в течение: $t=20$ мин (а), $t=40$ мин (б), $t=50$ мин (в)

Таблица 3. Результат тримминга в реакциях термического окисления

Время окисления, мин	Толщина пленки SiO ₂ , нм	Ширина активной части Si-"плавника", нм
20	30	66
40	70	30
50	80	15

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены теоретические и экспериментальные результаты тримминга кремниевых структур с помощью твердофазных реакций. Выполнена теоретическая оценка коэффициента тримминга для ряда реакций образования силицидов и реакций образования пленок окисла и нитрида кремния. При сопоставлении с экспериментом показана адекватность теоретического подхода к таким расчетам, позволяющим прогнозировать целевые параметры эксперимента. Продемонстрирована реализации твердофазного тримминга на примере Fin-структур полевых транзисторов, сформированных с помощью технологии с топологическими нормами 90 нм. Показано, что благодаря триммингу в процессе термического окисления с расчетными параметрами поперечный размер "плавника" может быть воспроизводимо снижен с 90 до 20–30 нм с сохранением его конфигурации, с приемлемой для дальнейших операций прочностью и без увеличения неровности его боковой поверхности.

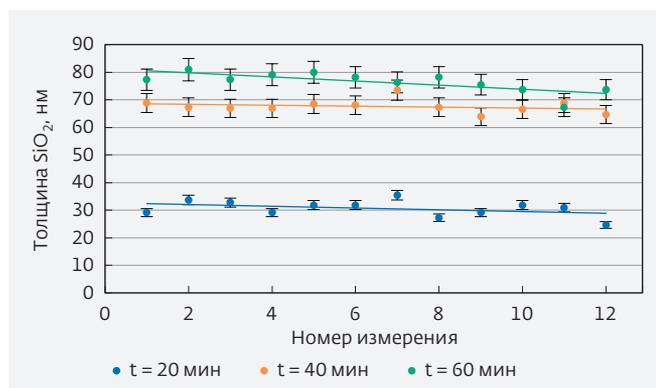


Рис. 6. График, характеризующий однородность толщины полученного слоя SiO₂ для исследуемых режимов тримминга в зависимости от высоты, на которой проводились измерения

ЛИТЕРАТУРА

1. **Красников Г.Я.** Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2011. 800 с.
2. **Мьюрарка Ш.** Силициды для СБИС. – М.: Мир, 1986. 176 с.
3. **Italyantsev A.G.** Solid-phase reaction on silicon surface. Accompanying processes // J. Appl. Phys., 1996. V. 79 (5). P. 2369-2375.
4. **Honeycutt J.W., Rozgongi G.A.** Enhanced diffusion of Sb-doped layers during Co and Ti reaction with Si // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58 (12). P. 1302-1304.
5. **Deal B.E., Grove A.S.** General Relationship for the thermal oxidation of silicon // J. Appl. Phys. 1965. V. 36 (12). P. 3770-3778.

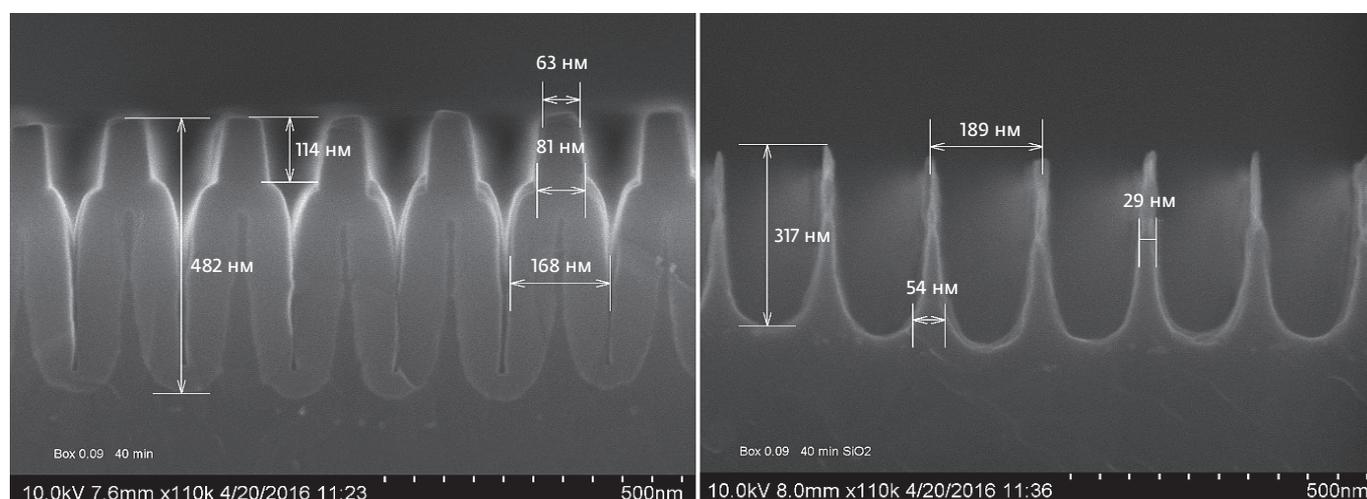


Рис. 7. РЭМ-изображение поперечного сечения Si-"плавников", модифицированных в результате тримминга: а – до, б – после удаления SiO₂

АНИЗОТРОПИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

► В.П. Бокарев, Г.Я. Красников
АО "НИИМЭ"

Рассмотрена связь анизотропии поверхностной энергии монокристаллов с кристаллической структурой. Основываясь на экспериментальных исследованиях и теоретических расчетах показано, что модель координационного плавления кристаллов однозначно связывает физико-химические свойства поверхности монокристаллов с их кристаллической структурой.

THE ANISOTROPY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE SINGLE-CRYSTAL SURFACES

V.P. Bokarev, G.Ya. Krasnikov
MERI SC

Correlation between the anisotropy of the surface energy and structure of crystals were studied. Based on experimental studies and theoretical calculations it has been shown that the coordination model of melting crystals unambiguously relates the physico-chemical surface properties of single crystals with their crystal structure.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные и теоретические расчеты с применением различных моделей свидетельствуют о влиянии поверхности на физико-химические свойства твердых тел. Так как технология микроэлектроники является технологией специальных воздействий на поверхность с целенаправленным изменением ее свойств, многочисленные теоретические модели применяются для прогнозирования таких изменений. Так хорошо изучено и промоделировано состояние границы раздела Si-SiO₂ [1].

Однако до настоящего времени не установлено однозначной связи между кристаллической структурой веществ и анизотропией физико-химических свойств их поверхности. Имеющиеся многочисленные экспериментальные данные и теоретические расчеты зачастую противоречат друг другу.

Рассмотрим связь анизотропии поверхностной энергии с анизотропией работы выхода электрона.

В работах [2-4] изучалась анизотропия работы выхода (Φ_{hkl}) на разных гранях монокристаллов. Было показано, что Φ_{hkl} максимальна на гранях (110) кристаллов с объемно-центрированной кубической структурой (ОЦК), кроме K и Cs из работы [4], и для граней (111) кристаллов с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК). Однако данные этих работ по рассчитанным значениям анизотропии поверхностных энергий для одного и того же типа кристаллической структуры противоречивы.

Для уточнения связи работы выхода с величиной поверхностной энергии монокристалла введем понятие гомологического ряда металлов по аналогии с гомологическими рядами органических соединений. Отнесем к гомологам металлы, входящие в одну и ту же группу и подгруппу таблицы Д.И. Менделеева. Понятно, что металлы, относящиеся к одному гомологическому ряду, обладают общностью и закономерным изменением своих физических и химических свойств. Рассмотрим экспериментальные значения поверхностных энергий и работ выхода электронов для нескольких гомоло-

Таблица 1. Сопоставление поверхностных энергий- σ , мДж/м² [5] и работ выхода электронов- Φ , эВ [6] в гомологических рядах металлов

Металлы группы IA			Металлы группы IIA			Металлы группы VIB			Металлы группы VB		
Me	σ , мДж/м ²	Φ , эВ	Me	σ , мДж/м ²	Φ , эВ	Me	σ , мДж/м ²	Φ , эВ	Me	σ , мДж/м ²	Φ , эВ
Li	525	2,9	Be	2700	4,98	Cr	2300	4,5	V	2550	4,3
Na	260	2,75	Mg	760	3,66	Mo	3000	4,95	Nb	2700	4,87
K	130	2,30	Ca	490	2,87	W	3680	5,25	Ta	3150	4,80
Rb	110	2,16	Sr	410	2,59						
Cs	95	2,14	Ba	370	2,7						

гических рядов. При этом напомним, что экспериментально измеренные величины поверхностных энергий металлов измеряются с точностью, не превышающей 10%, поэтому для их оценки, как правило, применяют различные теоретические модели. В табл. 1 приведены экспериментально измеренные величины работы выхода и поверхностной энергии металлов, образующих несколько гомологических рядов. Экспериментальные значения взяты из работ [5, 6]. Из таблицы видно, что в рядах гомологов максимальной величине поверхностной энергии металлов соответствует максимальная величина работы выхода электрона. Таким образом, работа выхода в гомологических рядах металлов оказалась пропорциональной величине поверхностной энергии металла.

Аналогичные прямо пропорциональные зависимости между величинами поверхностной энергии и работой выхода получены в работе [4] для металлов из разных групп таблицы Д.И. Менделеева. Так как монокристаллы металлов обладают различной поверхностной энергией на кристаллографически разных гранях, то, в соответствии с полученными экспериментальными зависимостями и модельными расчетами, максимальное значение поверхностной энергии должно соответствовать максимальному значению работы выхода электрона.

В наших работах было показано, что величину поверхностной энергии монокристаллических материалов и ее анизотропию легко рассчитать с использованием модели координационного плавления кристаллов (МКП) [7–9]. Рассчитанные по МКП значения поверхностной энергии не только не противоречат значениям, полученным экспериментально, но и позволяют рассчитать анизотропию физико-

химических свойств поверхности монокристаллических веществ [10–13].

Применим МКП для расчета анизотропии поверхностной энергии металлов, входящих в гомологические ряды из групп IA, IB, IIA, VB и VIB таблицы Д.И. Менделеева. Расчеты поверхностной энергии будем проводить по формуле, выведенной в предположении отсутствия фазовых переходов I-го рода у данных веществ до температуры их плавления [7–9]:

$$\sigma_{hkl} = \left(\frac{\rho l_{hkl}}{M} \right) \int_0^{T_{пл}} c_p dT, \quad (2)$$

где ρ – плотность кристаллического вещества, а M – его молекулярный вес, $T_{пл}$ – температура плавления, c_p – мольная теплоемкость, l_{hkl} – толщина первой координационной сферы в направлении $[hkl]$, которая для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается соотношениями [9]:

$$Im3m, Z=2: l_{100}=a; l_{110}=a\sqrt{2}; l_{111}=a/\sqrt{3}, \quad (3)$$

$$Fm3m, Z=4: l_{100}=a; l_{110}=a/\sqrt{2}; l_{111}=2a/\sqrt{3}. \quad (4)$$

Значения ρ , M , $T_{пл}$ и c_p для металлов возьмем из справочника [14].

В табл. 2 представлены расчеты анизотропии поверхностной энергии по МКП в сопоставлении с расчетами анизотропии поверхностной энергии и работы выхода электрона по нескольким теоретическим моделям [2–4]. Ранее нами были представлены данные по пропорциональной зависимости между рассчитанными по МКП значениями поверхностной энергии и значениями работы выхода для тех же граней кристалла, взятых из работы [3].

Таблица 2. Анизотропия поверхностной энергии металлов, рассчитанная по МКП в сопоставлении с анизотропией поверхностной энергии и работой выхода электрона, известным из литературы

Me	(hkl)	Структура	σ_{hkl} по МКП, мДж/м ²	σ_{hkl} по [4], мДж/м ²	σ_{hkl} [2], мДж/м ²	Φ_{hkl} , эВ [4]	Φ_{hkl} , эВ [2]	Φ_{hkl} , эВ [3]
Li	100	Im3m	304	436	541	3,15	2,968	2,28
	110		430	458	585	3,33	3,221	2,82
	111		180	–	601	–	2,746	2,11
Na	100	Im3m	189	236	258	2,76	2,638	2,28
	110		267	307	247	2,94	2,839	2,82
	111		109	–	302	–	2,585	2,11
K	100	Im3m	124	129	148	2,34	2,224	2,25
	110		175,3	116	137	2,38	2,372	2,79
	111		71,6	112	165	2,41	2,18	2,08
Rb	100	Im3m	101	107	126	2,22	2,116	2,16
	110		143	92	110	2,32	2,243	2,68
	111		58,4	89	135	2,29	2,096	2,00
Cs	100	Im3m	85	92	114	2,03	1,974	1,87
	110		120	72	97	2,09	2,073	2,34
	111		49	70	119	2,10	1,971	1,72
Ca	100	Fm3m	630	–	529	–	2,758	–
	110		445	339	635	2,84	2,813	–
	111		728	352	548	2,86	2,936	–
Sr	100	Fm3m	518	–	424	–	2,473	–
	110		366	282	498	2,39	2,545	–
	111		598	287	441	2,42	2,569	–
Ba	100	Im3m	365	–	415	–	2,31	–
	110		516	260	407	2,28	2,384	–
	111		211	258	495	2,23	2,293	–
V	100	Im3m	1961	–	–	–	–	4,46
	110		2773	2020	–	5,12	–	5,00
	111		1132	2550	–	4,88	–	4,19
Nb	100	Im3m	1871	–	2795	–	3,552	3,95
	110		2646	1640	2467	4,80	4,488	4,80
	111		1080	2060	2744	4,69	3,775	3,88

Таблица 2. Продолжение

Me	(hkl)	Структура	σ_{hkl} по МКП, МДж/м ²	σ_{hkl} по [4], МДж/м ²	σ_{hkl} [2], МДж/м ²	Φ_{hkl} , эВ [4]	Φ_{hkl} , эВ [2]	Φ_{hkl} , эВ [3]
Ta	100	Im3m	2530	–	2886	–	4,096	4,15
	110		3577	1790	2685	5,08	4,964	4,80
	111		1460	2270	3056	4,25	4,201	3,90
Cr	100	Im3m	2017	–	–	–	–	3,85
	110		2852	3630	–	5,45	–	4,52
	111		1164	3090	–	5,27	–	3,63
Mo	100	Im3m	2306	–	3661	–	3,842	4,40
	110		3261	3180	3174	5,34	4,510	5,00
	111		1331	2500	3447	5,09	3,940	4,00
W	100	Im3m	3020	–	4403	–	4,090	4,69
	110		4270	3840	3649	5,62	4,758	5,35
	111		1743	2500	3939	5,09	4,240	4,40

Подобные результаты получаются и при рассмотрении значений работы выхода полученных в других работах.

Как видно из табл. 2, рассчитанные значения работы выхода разных граней кристалла пропорциональны поверхностным энергиям этих граней, рассчитанным по МКП.

Так авторы работы [2], проводившие расчеты поверхностной энергии и работы выхода методом теории функционала плотности обнаружили закономерное изменение анизотропии работы выхода для ОЦК металлов. Оказалось, что для щелочных металлов работа выхода возрастает в ряду кристаллографических поверхностей $\Phi_{110} > \Phi_{100} > \Phi_{111}$, но в случае переходных металлов, обладающих той же кристаллической структурой (Nb, Mo, Ta, W) – в ряду $\Phi_{110} > \Phi_{111} > \Phi_{100}$. Для ГЦК металлов ими была обнаружена закономерность $\Phi_{111} > \Phi_{100} > \Phi_{110}$. Отметим, что обнаруженная анизотропия работы выхода для ОЦК щелочных металлов полностью совпадает с анизотропией поверхностной энергии для металлов, имеющих ОЦК-структуру, рассчитанной по МКП: $\sigma_{110} > \sigma_{100} > \sigma_{111}$, а работа выхода для ГЦК металлов полностью совпадает с анизотропией поверхностной энергии, рассчитанной по МКП для ГЦК металлов: $\sigma_{111} > \sigma_{100} > \sigma_{110}$. Такое же совпадение с рассчитанной по МКП анизотропией поверхностной энергии имеет и анизотропия работы выхода для щелочных металлов и переходных металлов (Nb, Mo,

Ta, W), рассчитанная автором работы [3] с применением квантово-механической статистической модели образования двойного электрического слоя на поверхности кристалла. В то же время анизотропия работы выхода и поверхностная энергия металлов, рассчитанные методом функции Грина [4], не имеют закономерной связи с кристаллической структурой металла. Так для K и Cs $\Phi_{111} > \Phi_{110} > \Phi_{100}$, а для Rb $\Phi_{110} > \Phi_{111} > \Phi_{100}$. Для остальных металлов приведены расчеты только для двух кристаллографических плоскостей (110) и (111), причем для металлов имеющих одинаковую ОЦК кристаллическую структуру максимальное значение рассчитанной поверхностной энергии соответствует то плоскости (111), то плоскости (110), хотя максимальное значение работы выхода соответствует плоскости (110) фактически для всех металлов, имеющих ОЦК-структуру. Рассчитанная же в работе [4] поверхностная энергия для ОЦК металлов в одних случаях максимальна на поверхности (110): Li, Na, Cr, Mo, W, что совпадает с нашими расчетами по МКП, но для других ОЦК металлов максимальна на поверхности (100): K, Rb, Cs, а для V, Nb, Ta, Mo, имеющих ту же ОЦК-структуру максимальное значение поверхностной энергии соответствует поверхности (111). Хотя для щелочноземельных металлов Ca и Sr, с кубической гранецентрированной структурой, рассчитанная в [4] анизотропия поверхностной энергии для поверхностей (100) и (111) совпадает с рассчитан-

Таблица 3. Совпадение теоретических расчетов [15, 16] и экспериментальных величин [6] анизотропии работы выхода монокристаллов металлов с рассчитанными нами по МПК значениями анизотропии поверхностной энергии

Me	hkl	σ , мДж/м ² [мкп]	Φ , эВ [15]	Φ , эВ [16]	Φ , эВ [6]
Li	100	304	2,61	3,30	2,9
	110	430	2,75	3,55	
	111	180	2,58	3,25	
Na	100	189	2,40	2,75	2,75
	110	267	2,52	3,10	
	111	109	2,39	2,65	
K	100	124	2,25	2,40	2,30
	110	175,3	2,35	2,75	
	111	71,6	2,24	2,35	
Cs	100	85	2,14	2,30	2,14
	110	120	2,23	2,60	
	111	49	2,14	2,20	
Al	100	921	3,92	4,20	4,41
	110	651	3,73	3,65	4,06
	111	1063	4,12	4,05	4,24
Cu	100	1686	4,99	3,80	4,59
	110	1192	4,65	3,55	4,48
	111	1947	5,32	3,90	4,98
Ag	100	1246	4,45	3,55	4,64
	110	881	4,17	3,35	4,52
	111	1439	4,74	3,70	4,74
Au	100	1360	4,99	3,65	5,47
	110	962	4,65	3,50	5,37
	111	1571	5,32	3,80	5,31
Nb	100	1871	4,07		4,02
	110	2646	4,75		4,87
	111	1080	3,94		4,36
Mo	100	2306	4,44		4,53
	110	3261	5,24		4,95
	111	1331	4,27		4,55
W	100	3020	4,66		4,63
	110	4270	5,52		5,25
	111	1743	4,47		4,47

ной нами по МКП и связана прямо пропорциональной зависимостью с рассчитанными значениями работы выхода на тех же поверхностях. Правильность расчета анизотропии поверхностной энергии по МКП подтверждается и расчетами работы выхода, приведенными в работах [15, 16], а также полученными в работе [6] экспериментальными значениями работы выхода (табл. 3).

Как видно из табл. 3, полученные в данных работах расчетные и экспериментальные значения анизотропии работы выхода идеально совпадают с рассчитанными нами для этих металлов значениями анизотропии поверхностной энергии.

Таким образом, полученные экспериментально и рассчитанные величины работы выхода электрона для разных металлов согласуются с анизотропией поверхностной энергии, рассчитанной для этих металлов по модели координационного плавления кристаллов. Тем самым установлена прямая связь физико-химических свойств поверхности монокристаллов с их кристаллической структурой.

Расчеты поверхностной энергии по моделям, не показывающим однозначную связь анизотропии поверхностной энергии с кристаллической структурой монокристаллов и дающие противоречивую информацию по кристаллографическим поверхностям, обладающим максимальной поверхностной энергией для кристаллов с одинаковой кристаллической структурой, нуждаются в корректировке.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Красников Г.Я., Зайцев Н.А., Матюшкин И.В.** Начальный этап термического окисления кремния и формирование пограничного слоя в системе Si-SiO₂ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 2. С. 98-104.
2. **Jian Wang, Shao-Qing Wang.** Surface energy and work function of FCC and BCC crystals: Density functional study // Surface Science. 2014. V. 630. P. 216-224.
3. **Владимиров А.Ф.** Анизотропия работы выхода электрона и ретикулярное уплотнение "рыхлых" граней металлических кристаллов // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 9. С. 58-66.
4. **Skriver H.L., Rosengaard N.M.** Surface energy and work function of elemental metals // Physical Review B. 1992. V. 46. No. 11. P. 7157-7168.
5. **Boer de F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K.** Cohesion in Metals. North-Holland. Amsterdam, 1988.
6. **Michaelson H.B.** The work function of the elements and its periodicity // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 4729-4733.
7. **Бокарев В.П.** Поверхностная энергия и плавление кристаллов // В сб.: Труды Межведомственного совета по комплексным проблемам физики, химии и биологии при Президиуме РАН. – Москва – Екатеринбург, 1995. С. 67-68.
8. **Бокарев В.П.** Влияние поверхности на свойства макро- и нанокристаллов // РАН, Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 568-572.
9. **Красников Г.Я., Бокарев В.П.** Поверхностная энергия и огранка кристаллов элементарных полупроводников и некоторых других веществ // Доклады Академии наук. 2002. Т. 382. № 2. С. 225-229.
10. **Бокарев В.П., Красников Г.Я.** Оценка изменения физико-химических свойств наноразмерных кристаллических материалов // Доклады Академии наук. 2008. Т. 420. № 2. С. 186-189.
11. **Бокарев В.П., Горнев Е.С., Тодуа П.А.** Оценка температуры поверхностного плавления монокристаллов элементарных веществ // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 155-157.
12. **Красников Г.Я., Бокарев В.П.** Поверхностное плавление кристаллов и спекание порошкообразных веществ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 10. С. 109-112.
13. **Бокарев В.П., Горнев Е.С., Красников Г.Я., Тодуа П.А.** Анизотропия работы выхода электронов и поверхностная энергия металлов // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 2014. № 1 (156). С. 18-27.
14. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. – М.: Металлография, 1969. 600 с.
15. **Steiner D., Gyftopoulos E.P.** An Equation for the Prediction of Bare Work Functions // In Proc. 27th Conf. on Phys. Electronics, Cambridge, Mass. 1967. P. 160-168.
16. **Lang N.D., Kohn W.** Theory of Metal Surfaces: Work Function // Phys. Rev. 1971. V. B3. P. 1215.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ И ЗАРЯДА В ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ

► Д.А. Жевненко^{2, 3, 7}, С.С. Вергелес^{3, 4}, Т.В. Криштоп⁵, Д.В. Терешонок^{3, 6}, Е.С. Горнев^{3, 7}, В.Г. Криштоп^{1, 2}

¹ИПТМ РАН, ²ООО "Сейсмотроника", ³МФТИ, ⁴ИТФ РАН, ⁵ИРЭ РАН, ⁶ОИВТ РАН, ⁷АО "НИИМЭ"

В настоящее время планарные электрохимические микросистемы очень перспективны для построения современных датчиков движения и датчиков давления. Планарные микроэлектронные технологии успешно используются для создания электрохимических преобразователей параметров движения. Такие преобразователи характеризуются высокой чувствительностью к механическому воздействию за счет высокого коэффициента преобразования сигнала в электрический ток на уровне физических принципов преобразования.

В данной работе мы исследуем планарную электрохимическую микросистему, которая регистрирует механический сигнал. Мы разработали математическую модель планарного электрохимического преобразователя, поставили корректные граничные условия на электродах и смоделировали процессы переноса массы и заряда в планарном электрохимическом преобразователе с различными геометрическими параметрами.

Полученные результаты могут быть использованы в производстве электрохимических микропреобразователей для оптимизации параметров устройств.

MASS AND CHARGE TRANSFER MODELING IN PLANAR ELECTROCHEMICAL TRANSDUCERS

D.A. Zhevnenko^{2, 3, 7}, S.S. Vergeles^{3, 4}, T.V. Krishtop⁵, D.V. Tereshonok⁶, E.S. Gornev^{3, 7}, V.G. Krishtop^{1, 2}

¹IPMT RAS, ²Seismotronics LLC, ³MIPT, ⁴ITP RAS, ⁵IRE RAS, ⁶JIHT RAS, ⁷MERI SC

Planar electrochemical systems are very perspective to build modern motion and pressure sensors. Planar microelectronic technology is successfully used for electrochemical transducer of motion parameters. These systems are characterized by an exceptionally high sensitivity towards mechanic exposure due to high rate of conversion of the mechanic signal to electric current. In this work, we have developed a mathematical model of this planar electrochemical system, which detects the mechanical signals. We simulate the processes of mass and charge transfer in planar electrochemical transducer and calculated its transfer function with different geometrical parameters of the system.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические преобразователи (ЭХП) обладают высоким коэффициентом преобразования механического сигнала в электрический ток, что позволяет эффективно регистрировать механические сигналы. ЭХП обладают значительно более высокой чувствительностью и меньшим уровнем шумов по сравнению с МЭМС, особенно это преимущество существенно на субгерцовых частотах. В области частот до килогерца ЭХП не уступают лучшим образцам пьезорегистраторов скорости и ускорения, и при этом выигрывают по цене на порядок или два. ЭХП традиционно используются в сейсмологии [1] и геологических исследованиях [2-4], существует множество современных экспериментальных приборов и систем, основанных на ЭХП [5-8]. Обзор современного состояния приборостроения на основе датчиков с ЭХП можно найти в [9]. Технологии планарной микроэлектроники успешно используются для создания электрохимических преобразователей параметров движения [10-11]. В настоящее время планарные электрохимические системы являются весьма перспективными для проектирования современных датчиков движения и датчиков давления.

В нашей работе мы разработали математическую модель планарной электрохимической системы, которая позволяет детектировать механический сигнал. Стандартный подход к решению этой проблемы был использован в [12]. Уравнения Навье – Стокса и конвективной диффузии были решены численно с использованием граничного условия Батлера – Фольмера на электродах и условия неразрывности для электролита. Преимущество нашей работы заключается в расчете абсолютных значений физических параметров, в то время как большинство предшествующих работ по моделированию ЭХП с трехкомпонентным электролитом предоставляют только качественные и сравнительные результаты, например, в [13-15].

Нами были рассчитаны распределения потока электролита, концентрации ионов основного носителя заряда и потока ионов в нашем планарном датчике. Набор параметров системы соответствовал экспериментальным образцам, а полученные расчетные значения близки к экспериментальным данным. Таким образом, мы разработали реалистичную математическую модель, которая способна обеспечить правильные результаты. Планируется использовать эту модель для изучения свойств различных электрохимических систем и оптимизации их характеристик для будущего

применения. Полученные результаты могут быть также использованы в производстве электрохимических микропреобразователей для оптимизации параметров устройств.

ПЛАНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

Современные ЭХП базируются на концентрированном водном растворе йодида с небольшим количеством молекулярного йода в виде три-йодид-ионов [16-17]. В современных ЭХП используются трехкомпонентные электролиты (например: йод/йодид, феррицианид/ферроцианид), обеспечивающие протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций на электродах для основного типа ионов, и при этом фоновый электролит не вступает в реакцию на электродах. Высокая концентрация фонового электролита приводит к тому, что электрическое поле в объеме электролита экранируется, и эффектом электромиграции для основных ионов-носителей заряда можно пренебречь. В нашем исследовании мы учитываем слагаемое для электромиграции в уравнении конвективной диффузии, и наши расчеты также подтверждают, что ее влияние мало. Таким образом, основные механизмы переноса заряда между электродами – это диффузия в объеме электролита и конвективный перенос, то есть увлечение ионов механическим потоком жидкости.

При появлении напряжения на электродах благодаря диффузии в объеме электролита устанавливается стационарное распределение токов и концентраций. Под влиянием внешнего ускорения электролит в канале начинает двигаться по инерции. Течение электролита возмущает установившееся стационарное распределение концентрации носителей заряда в межэлектродном пространстве и приводит к дополнительному переносу ионов между электродами. В результате электрический ток через электроды изменяется под воздействием потока электролита, так как электрический ток зависит от градиента концентрации в приэлектродной области [10]. Такой способ регистрации внешнего ускорения называется "молекулярно-электронным переносом", однако следует заметить, что существуют и другие способы строить электрохимические регистраторы [16].

Чувствительный элемент ЭХП состоит из большого количества микроэлектродов, омываемых потоком электролита (рис. 1). В простейшем случае (рис. 2) ЭХП состоит из четырех плоских электродов, которые нанесены на одну из стенок плоского щеле-

вого канала. Электролитическая жидкость колеблется вдоль канала и омывает электроды, течение электролитической жидкости обеспечивает дополнительный конвективный перенос ионов между электродами и, таким образом, создает дополнительный электрический ток.

Внешние торцы канала ограничены гибкими мембранами. Для несжимаемого электролита давление в канале и внешнее ускорение связаны очевидным образом:

$$P = \frac{m}{S} a, \quad (1)$$

где S – площадь сечения канала, m – инерциальная масса, которая в зависимости от назначения прибора может составлять от нескольких грамм в микроакселерометрах до килограмма в сейсмометрах. С учетом (1) мы в качестве входного сигнала использовали граничное условие на давление на правом и левом:

$$P = 0,02 \sin(\omega t) \text{ [Па]}, \quad (2)$$

где ω – частота входного механического сигнала. Для всех вычислений использовалась амплитуда внешнего сигнала 0,02 Па как оптимальная; она определяется тем, что для такой амплитуды нелинейные эффекты, искажающие картину, достаточно малы, но уже обеспечивается высокая точность вычисления. Кроме того, по несложным оценкам, такая амплитуда лежит в средней части динамического диапазона для реальных приборов.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Для описания механического потока электролита, мы используем уравнение Навье – Стокса:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot [-p\vec{I} + \mu \nabla \vec{u}] + \vec{F}, \quad (3)$$

где $\rho = 1473 \text{ кг/м}^3$ – плотность электролита; $\mu = 0,0014 \text{ Па} \cdot \text{с}$ – динамическая вязкость электролита; \vec{F} – вектор объемной силы (включающий в себя электрические силы и т.д.); p – давление; \vec{I} – вектор направления; \vec{u} – скорость движения электролита; уравнение непрерывности жидкости:

$$\rho \nabla \cdot (\vec{u}) = 0, \quad (4)$$

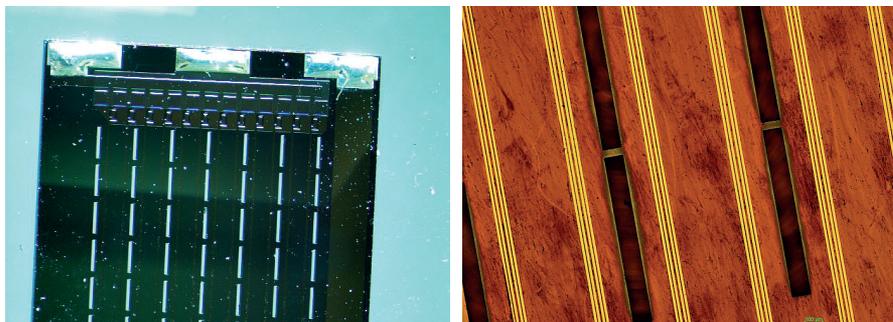


Рис. 1. Образцы планарного ЭХП

и условие прилипания жидкости на стенках канала:

$$u_{\text{walls}} = 0. \quad (5)$$

Решение этих уравнений позволяет нам построить поле скоростей (рис. 3).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА

Рассмотрим электрохимическую ячейку, заполненную раствором электролита KI на водной основе с добавкой I_2 . В водном растворе йодид калия рас-

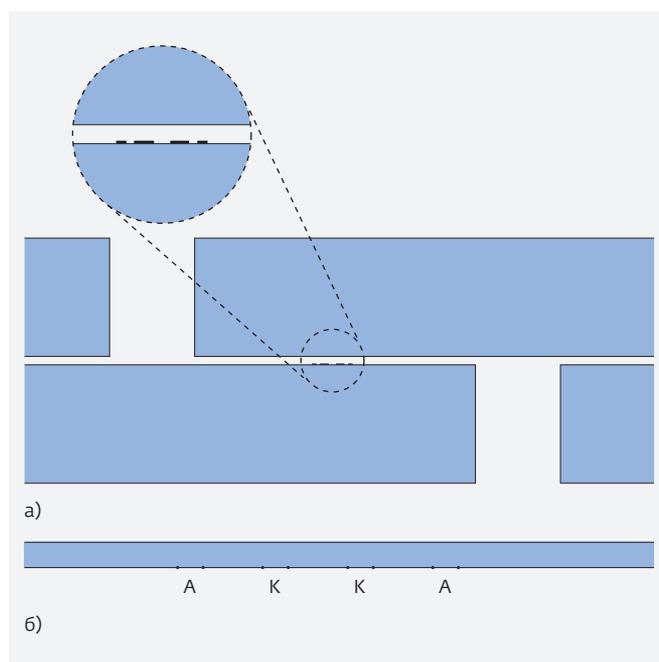


Рис. 2. Схема рабочего образца и схема моделируемой структуры электродов. Геометрические параметры для модели: высота канала = 50 мкм, длина канала = 2000 мкм, длина электродов = 40 мкм, толщина электродов = 200 нм. А – Аноды, К – катоды

творяется, создавая положительные K^+ и отрицательные Γ ионы, а дополнительный I_2 существует в виде избытка ионов I_3^- . Электроды изготовлены из платины или платиновых сплавов [18].

Для описания влияния различных эффектов в нашей системе мы используем уравнение конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_i) + \vec{u} \cdot \nabla c_i = R_i, \quad (6)$$

где i – индекс соответствующего типа ионов, c_i – концентрация; D_i – коэффициент диффузии; z_i – заряд иона; $u_{m,i}$ – скорость в определенном направлении, определяемом индексом m ; ϕ_i – электрический потенциал в электролите; R_i – изменение концентрации в объеме от времени [моль/м³·с].

Слагаемое " $z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_i$ " описывает электромиграцию ионов. Это слагаемое пренебрежимо мало из-за избытка фонового электролита, который не участвует в реакции на электродах. Слагаемое " $D_i \nabla c_i$ " описывает диффузионный перенос, который является определяющим для данных систем.

Поверхности канала являются диэлектрическими:

$$-\vec{n} \cdot \vec{N}_i = 0, \quad (7)$$

где \vec{N}_i – поток ионов с индексом i через поверхность канала, \vec{n} – нормаль к поверхности.

При постановке граничных условий, во-первых, следует учесть, что на границе раздела электрод-

электролит перенос заряда связан со следующей электрохимической реакцией:



На анодах происходит прямая реакция и на катодах – обратная [19]. Для этой реакции мы можем записать уравнение Батлера – Фольмера в следующем виде:

$$i_{loc} = i_0 \left(C_R \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - C_0 \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right), \quad (9)$$

где C_R – безразмерная константа для прямой реакции; C_0 – безразмерная концентрация для обратной реакции; $i_0 = 300$ [А/м²] – значение предельной плотности тока на поверхности электрода; F – постоянная Фарадея, $\alpha_{a,c}$ – константы уравнения Батлера – Фольмера, они определяют эффективность электрода в данной реакции; $\eta = 0, 0,5$ – эффективный потенциал между электродом и электролитом. Это значение зависит от типа электрода (анода или катода); $T = 293,5$ [К] – температура системы (постоянная в нашей модели); R – универсальная газовая постоянная.

При решении данной задачи принято использовать безразмерные уравнения [20], что позволяет использовать дополнительные количественные параметры, характеризующие систему, а также дает возможность эффективно сравнивать результаты с данными других научных исследований.

На основании численного решения этих уравнений мы установили распределение концентрации (рис. 4) и распределение градиента концентрации (рис. 5) при различных расстояниях между планарными электродами:

ПЕРЕДАТОЧНАЯ ФУНКЦИЯ

Для каждого значения частоты входящего сигнала и расстояния между электродами мы рассчитали амплитуду выходного сигнала после установления всех процессов. Мы построили передаточные функции для ЭХП с разными расстояниями между электродами (рис. 6). Везде использовалась одинаковая амплитуда входного сигнала. Таким образом, с учетом (1) амплитудно-

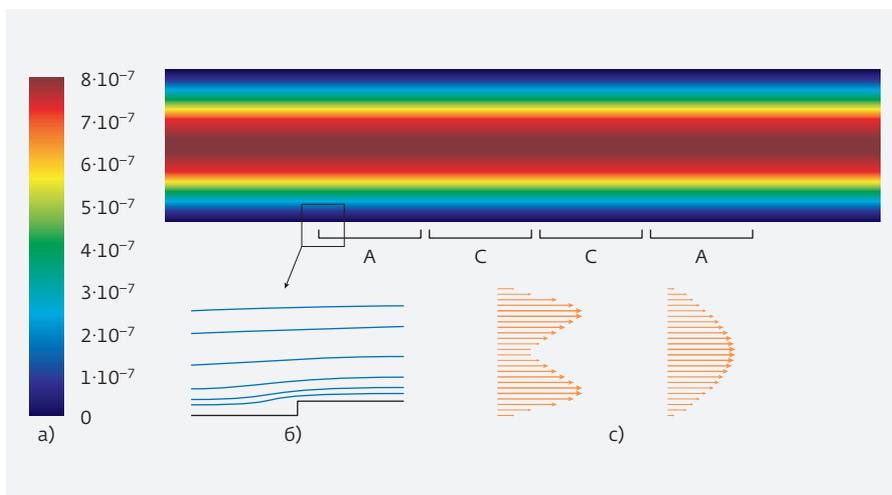


Рис. 3. Поле скоростей: а – пример поля скоростей (м/с); б – искажение линий потока электролита в области электродов; в – примеры распределения скорости потока в поперечном сечении канала для разных частот: слева – для высоких частот (1 кГц), справа – для низких (1 Гц)

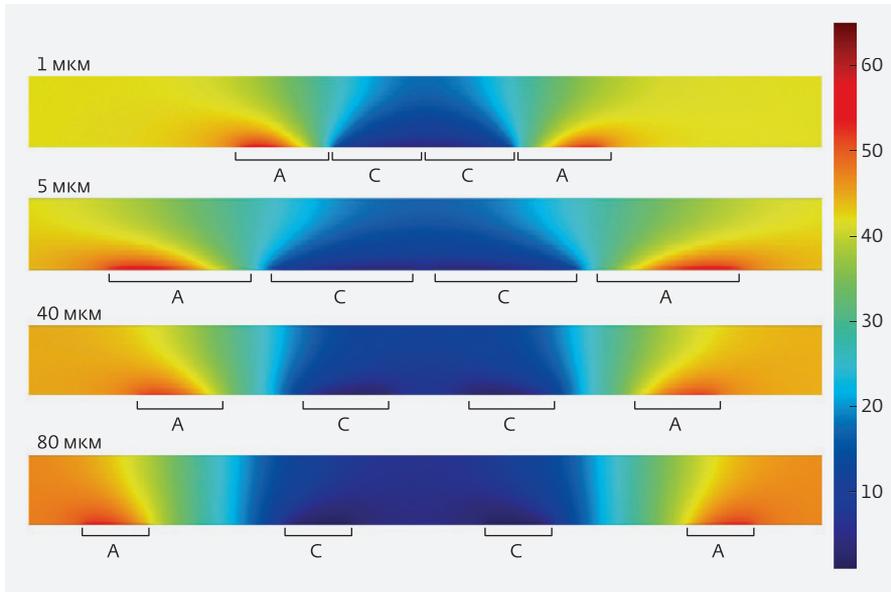


Рис. 4. Концентрация I_3^- (моль/м³)

частотная характеристика по давлению имеет одинаковый вид с передаточной функцией по ускорению. Поскольку в наших расчетах не учитывалась механическая составляющая колебательной системы реального прибора, при низких частотах все передаточные функции выходят на константу.

При сравнении вида поля скоростей и распределения градиента концентрации, можно заключить,

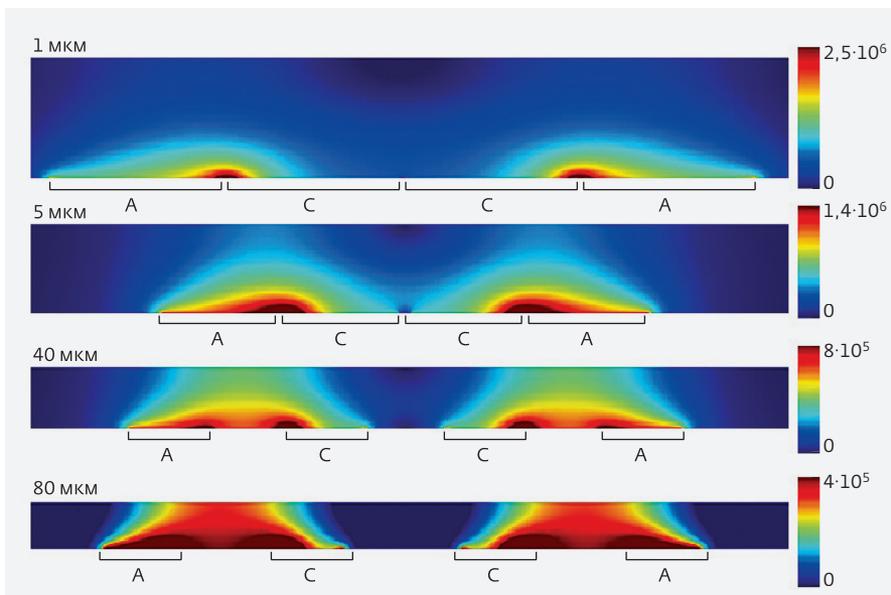


Рис. 5. Градиент концентрации I_3^- (моль/м⁴). Высота канала везде 50 мкм. Мы использовали различные масштабы и пропорции на данном рисунке для лучшей визуализации градиента концентрации вблизи электродов

что существует эффективная область взаимодействия механического потока и максимального градиента концентрации. Наивысшая эффективность преобразования достигается, когда область с высоким значением градиента концентрации попадает в центральную часть канала, где скорость потока максимальна. При дальнейшем уменьшении межэлектродного расстояния, когда область максимального градиента концентрации прилегает ближе к поверхности электродов, она выходит из центральной области канала, где амплитуда потока максимальна (рис. 1). По всей видимости, это обстоятельство является причиной слабого роста чувствительности дат-

чика на высоких частотах при уменьшении расстояния между электродами от 1 до 5 мкм. Другая возможная причина – это уменьшение эффективности использования площади электродов. Из сравнения распределений на рис. 5 видно, что в то время как при большом расстоянии (80 мкм) эффективно работает практически вся площадь электрода, при расстоянии между электродами в 1 мкм область

максимального градиента захватывает только небольшую часть поверхности вблизи торцов анода и катода. Это частично компенсируется более высокими плотностями токов при меньших межэлектродных расстояниях.

Данные результаты показывают несостоятельность одномерной модели [17] для случая планарного ЭХП, так как с точки зрения одномерной модели результаты выглядят парадоксально. Полученные результаты могут быть использованы в производстве электрохимических микропреобразователей для оптимизации параметров устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана новая численная модель планарного электрохи-

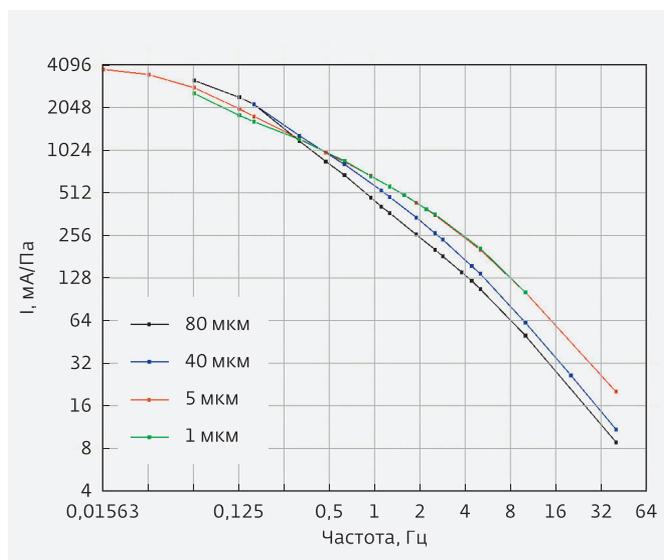


Рис. 6. Передаточная функция для разных расстояний между электродами

мического преобразователя, построенная на основе совместного численного решения уравнения Навье – Стокса и уравнения конвективной диффузии. Мы сформулировали корректные граничные условия на электродах при наличии потока жидкости и электрического тока. Рассчитаны поля скоростей потока электролита, распределения концентрации ионов и токи через поверхность электродов при различных частотах в присутствии внешнего механического сигнала и напряжения между электродами в нашей системе. Вычислены передаточные функции для различных расстояний между электродами.

Установлено уменьшение эффективности использования площади электродов при малых расстояниях между электродами, также установлено уменьшение эффективности влияния потока на распределение концентраций с уменьшением межэлектродного расстояния.

Работа поддержана грантом РФФИ 16–07–00981А и минигрантом Фонда развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий № МС 86/15. Мы благодарим компанию Micro-Star International Co., Ltd за предоставленное оборудование для нашей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Agafonov V.M., Neeshpara A.V., Shabalina A.S.** Electrochemical Seismometers of Linear and Angular Motion // Encyclopedia of Earthquake Engineering. 2015. С. 1–19.

2. **Бугаев А.С., Агафонов В.М., Криштоп В.Г., Антонов А.Н., Веретин В.С.** Сейсмические датчики для использования в нефтяном и газовом комплексе, основанные на молекулярно-электронном переносе в твердотельных и жидкостных микросистемах // Нефтегазопромысловый инжиниринг. 2013. Спецвыпуск № 3: итоги 2012. С. 46–52.
3. **Агафонов В.М., Криштоп В.Г., Егоров И.В.** Сейсмические датчики на принципах молекулярно-электронного переноса в твердотельных и жидкостных микроструктурах // Приборы и системы разведочной геофизики. 2013. Т. 43. № 1. С. 39–49.
4. **Agafonov V.M., Bugaev A.S., Krishtop V.G., Safonov M.V., Shabalina A.S.** Seismic sensors and geophysical monitoring instruments based on molecular electron converters // Russian-Polish Workshop "Actual Problems in Geosciences". 2008.
5. **Zaitsev D.L., Agafonov V.M., Egorov E.V., Antonov A.N., Krishtop V.G.** Precession Azimuth Sensing with Low-Noise Molecular Electronics Angular Sensors // Journal of Sensors. 2016. Vol. 2016. P. 8.
6. **Zaitsev D.L., Dudkin P.V., Krishtop T.V., Neeshpara A.V., Popov V.G., Uskov V.V., Krishtop V.G.** Experimental Studies of Temperature Dependence of Transfer Function of Molecular Electronic Transducers at High Frequencies // IEEE Sensors Journal. 2016. Vol. 16. № 22. P. 7864–7869.
7. **Агафонов В.М., Егоров Е.В., Зайцев Д.Л.** Молекулярно-электронные измерители линейных ускорений. Предварительные результаты исследований // Гироскопия и навигация. 2010. № 1(68). С. 246–251.
8. **Zaitsev D.L., Agafonov V.M., Egorov E.V., Antonov A.N., Shabalina A.S.** Molecular Electronic Angular Motion Transducer Broad Band Self-Noise // Sensors. 2015. P. 29378–29392.
9. **Шабалина А.С., Зайцев Д.Л., Егоров Е.В., Егоров И.В., Антонов А.Н., Бугаев А.С., Агафонов В.М., Криштоп В.Г.** Молекулярно-электронные преобразователи в современных измерительных приборах // Успехи современной радиоэлектроники. 2014. № 9. С. 33–42.
10. **Криштоп В.Г., Агафонов В.М., Бугаев А.С.** Технологические основы преобразователей параметров движения на принципах переноса массы и заряда в электрохимических микросистемах // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 820–829.

11. **Агафонов В.М., Криштоп В.Г., Сафонов М.В.** Измерительные устройства на основе молекулярно-электронного переноса в микро- и наноструктурах // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 6. С. 47–53.
12. **Агафонов В.М., Криштоп В.Г.** Исследование АЧХ молекулярно-электронного преобразователя с новой геометрией // Микросистемная техника. 2004. № 9. С. 40–45.
13. **Sun Z., Agafonov V.M.** Numerical modeling of a four-electrode electrochemical accelerometer based on natural convection: the Boussinesq flow model vs. the compressible flow model // Russian Journal of Electrochemistry. 2012. Vol. 48. № 8. P. 835–842.
14. **Касперович И.П., Криштоп В.Г.** Моделирование процессов конвекции-диффузии в твердожидкостных наноструктурах планарного типа с различной геометрией // Труды первой российско-белорусской научно-технической конференции "Элементная база отечественной радиоэлектроники" / Нижний Новгород. НТОРЭС им. А.С.Попова. 2013. Т. 1. С. 28–29.
15. **Агафонов В.М., Орел А.А.** Моделирование физических процессов в молекулярно-электронном преобразователе, созданном на основе планарных технологий // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 5. С. 50–57.
16. **Лидоренко Н.С. и др.** Введение в молекулярную электронику. – М.: Энергоатомиздат, 1985. 320 с.
17. **Larkam C.W.** Theoretical Analysis of the Solion Polarized Cathode Acoustic Linear Transducer // The Journal of Acoustical Society of America. 1965. V. 37. № 4. P. 664–678.
18. **Agafonov V.M., Egorov E.V., Bugaev A.S.** Application of the convective diffusion equation with potential-dependent boundary conditions to the charge transfer problem in four-electrode electrochemical cell on the condition of small hydrodynamic velocity // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 359–373.
19. **Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M.** Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of Electrode Processes. Second Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. 763 p.
20. **Полежаев В.И. и др.** Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье – Стокса. – М.: Наука, 1987. 272 с.

АСИНХРОННЫЙ КЛЕТОЧНЫЙ АВТОМАТ, МОДЕЛИРУЮЩИЙ АБСТРАКТНУЮ БИМОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕАКЦИЮ НА СФЕРЕ

► Е.С. Горнев¹, И.В. Матюшкин^{1, 2}, Р.Р. Вильданов¹, С.В. Коробов¹

¹АО "НИИМЭ", ²МИЭТ ГУ

Предлагается новый табличный способ задания локальной функции перехода для клеточного автомата, работающего в парно-асинхронном режиме. Функция перехода является синтезом блочной функции и алгоритма параллельных подстановок. Данный формализм исследовался для частного случая, интерпретируемого как бимолекулярная реакция, происходящая на поверхности сферы. Выявлены эффекты триггерности и самоорганизации в кластерные образования. Проведено сравнение для крупной и мелкой сеток, для разных типов сеток: "фуллерен" (C_{60} и C_{540}) и "кубированная сфера" (ребра 50 и 200).

ASYNCHRONOUS CELLULAR AUTOMATON MODELING ABSTRACT BIMOLECULAR REACTION ON A SPHERE

E.S. Gornev¹, I.V. Matyushkin^{1, 2}, R.R. Vildanov, S.V. Korobov¹

¹MERI SC, ²MIET NRU

A new table approach of cellular automata local transition function representation is proposed. This cellular automata model is working in couple-asynchronous mode and based on the synthesis of block approach and parallel substitution algorithm. This formal approach has been studied in a particular case, which is interpreted as a biomolecular reaction at the surface of a sphere. The effects of trigger and self-organization into the clusters have been revealed. The next grids have been compared: large and small; fullerene and "cubited sphere" types (edges of 50 and 200).

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к клеточно-автоматным (КА) [1] моделям на сфере обусловлен потребностями моделирования физико-химических процессов в наноструктурированных материалах [2], в частности пористых, обладающих развитой поверхностью раздела. Простейшим примером таких процессов является бимолекулярная реакция типа $A+B \rightarrow C$. В этом случае нанореактор может быть представлен сферической порой с примыкающей к ней каналом. Внутри замкнутого пространства поступают реагенты (А и В), а в объеме получается продукт С, который может быть выведен через нанотверстие наружу. Другой физической ситуацией, более близкой к рассматриваемому КА, является наноглобула в виде

шара, на поверхности которой идут гетерогенные реакции [3-4]. Зарядовые состояния поверхности могут влиять на протекание реакций, что, наряду с относительной малостью числа реагирующих молекул, может приводить к отклонению [5-8] кинетики от закона действующих масс. Все это приводит к необходимости построения 3D-модели реакций, протекающих на поверхности и в объеме поры (вне объема гранулы), поскольку для учета дальних взаимодействий проще всего рассчитывать потенциал локально, так же, как и концентрации ключевых веществ. Однако мы ограничимся более простым случаем 2D КА-модели, считая все объемные величины однородными, а взаимодействия локальными. Целью статьи является апробация

метода клеточных автоматов к задачам такого рода.

При этом самой грубой идеализацией формы поры является сфера, а для вычислительной сетки (и, следовательно, топологии решетки) желательно потребовать выполнения свойства однородности или, по крайней мере, слабой неоднородности. Кроме того, топология решетки КА должна обладать масштабируемостью (по крайней мере, при дискретном изменении масштаба), а сверх того – метод построения решетки и нумерации ячеек должен предусматривать простоту нахождения окрестностей. Влияние кривизны поверхности не сводится только к особенностям геометрии, оно состоит также в модификации правил локального перехода (ЛФП) КА и, возможно, в модификации состояния ячейки, например, за счет двух скаляров: минимальной и максимальной кривизны поверхности в точке ее расположения. Таким образом, первым вопросом для КА-моделирования является эффективность выбора сетки и эффективность вводимой нумерации. Вопрос же учета кривизны для ЛФП в статье мы рассматривать не будем.

ВЫБОР СЕТКИ

Среди простейших численных методов построения сетки на сфере популярны два. Первый способ заключается в линейном распределении сферических углов [9].

Второй основан на модели "электронного взаимодействия", когда для каждой точки, случайно брошенной на сферу, рассчитывается действие силы со стороны всех других по закону обратных квадратов. Далее происходит самоорганизация точек к некоторому устойчивому положению. Задавая погрешность, можно получить искомым результат (средствами MATLAB, рис. 1), но этот способ ресурсоемкий при большом количестве точек на сфере. Оба этих способа никоим образом не удовлетворяют требованию однородности.

К сожалению, из теоремы Эйлера [11], утверждающей справедливость равенства $N - E + F = 2$. (где N , E , F – соответственно количество вершин, ребер и граней), для выпуклых многогранников следует невозможность построения однородной сетки, в частности, гексагональной, на сфере. Если же ослабить требование однородности, то возникает решение, лишенное явной масштабируемости, в виде платоновых (точнее, архимедовых) тел с симметрией икосаэдра или додекаэдра. Возможны также замощения поверхности с использованием невыпуклых многогранников, часть этих замощений сводится к замощениям выпуклыми фигурами. Но к минусам можно отнести их немасштабируемость.

Красивым видится решение, подсказанное углеродными наноструктурами, а именно фуллеренами,

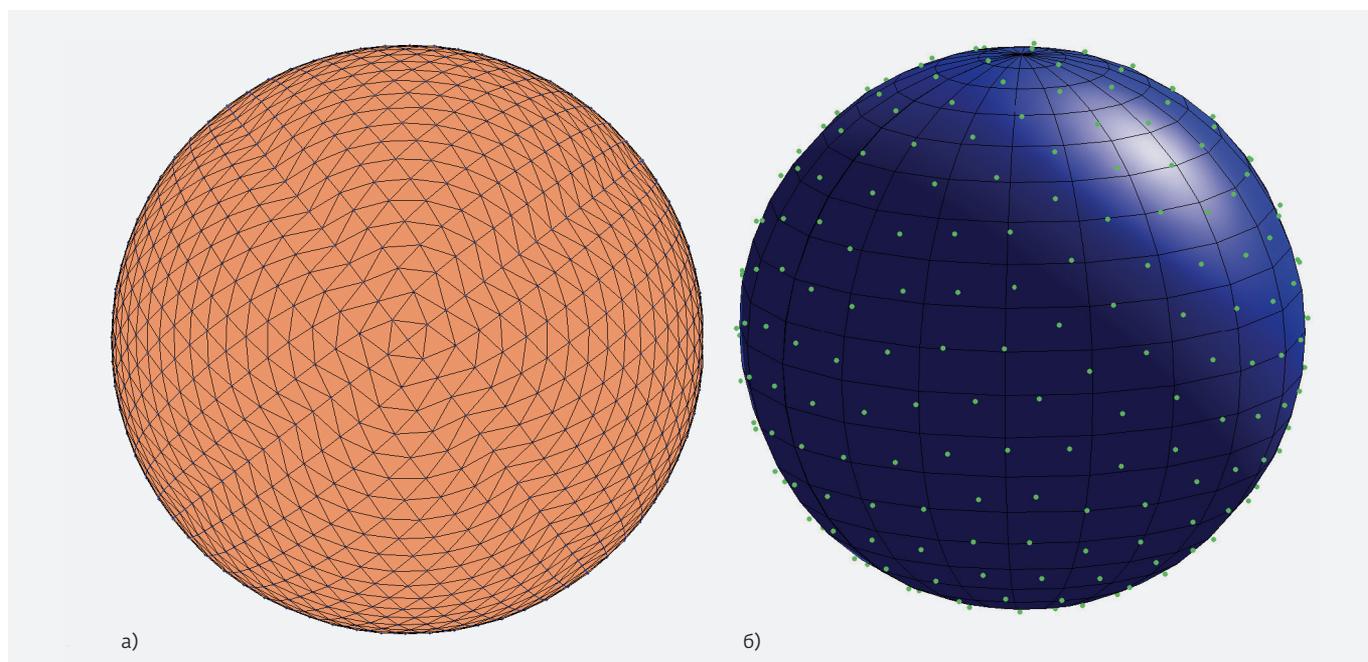


Рис. 1. Построение сеток на сфере: а – линейное распределение сферических углов, б – модель "электронного взаимодействия" [10]

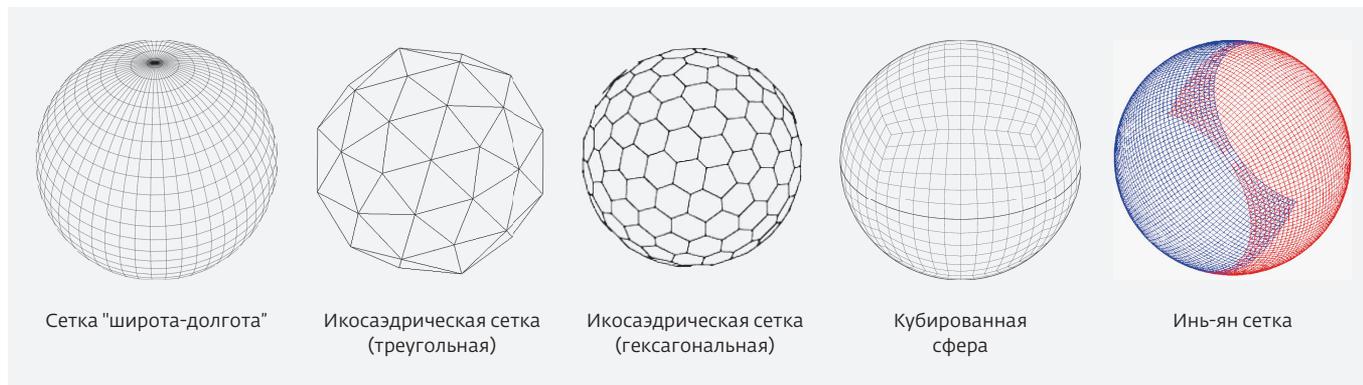


Рис. 2. Наиболее популярные сетки на сфере

и допускающее дискретную масштабируемость – бакминстерфуллерен C_{60} , состоящий из 12 пятигранников и 20 шестигранников (образуется усечением икосаэдра). Для любого фуллерена количество пентагонов всегда равно 12 (см. Приложение). Увеличивая число шестигранников в фуллерене, можно прийти к почти однородной структуре.

Примеры замощения сферы треугольниками сводятся также к пяти- и шестиугольникам – можно либо визуально объединить соседние ячейки в блоки, либо изобразить диаграмму Вороного для сети треугольников. Это связано с неоднородностью окрестности грани. Однородность фигуры – необязательно однородности окрестности, что реализуется, например, для одного из каталановых тел (catalan solid) – гекзакосикосаэдр со 120-ю гранями и 62-мя вершинами. Описать около гекзакосикосаэдра сферу так, чтобы она проходила через все вершины, – невозможно. Таким образом, задача замощения сферы двумя типами фигур остается до сих пор актуальной [11] (для случая плоскости известны биромбическая мозаика Пенроуза и узоры "всадников" Эшера).

Опыт решения вычислительных задач геофизики показывает непригодность обычной сетки

"широта-долгота" из-за сгущения линий у полюсов и эффективность использования четырех типов сетки (рис. 2):

- икосаэдрической треугольной (известна с 1968 г.);
- икосаэдрической гексагональной (двойственна к предыдущей);
- кубированной ("cubed sphere", линии сетки на кубе проецируются на сферу);
- Инь-Ян (предложена в 2004 г. Кагеямой, перекрытие двух фрагментов составляет 6% площади сферы) [12–13].

Икосаэдр лучше всего из всех правильных многогранников подходит для триангуляции сферы методом рекурсивного разбиения (рис. 3), поскольку искажение получающихся треугольников по отношению к правильным минимально [14].

В 2002 году Дж. Винтрелла исследовал динамику глайдеров для игровых КА на аппроксимирующей сферу икосаэдрической сетке, содержащей 10 242 узла, и кубированной сетке, содержащей 21 600 узлов [15]. Примечательно то, что неизбежные разрывные особенности сетки не препятствовали движению глайдеров. Также его эксперименты показали, что нет заметных различий в динамике – в течение долгого времени – между тороидальной и сферической топологией, а уникальность динамики в области "точки разрыва" может быть воспроизведена на планарной сетке.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

В нашей работе мы исследуем одну асинхронную вероятностную КА-модель на нескольких сетках, аппроксимирующих сферу [3]. Ее физический смысл состоит в описании гетерофазной бимолекулярной реакции вида $A+B \rightarrow C$, почти необратимо протекающей на внешней поверхности гранулы, вне которой содержится депо реагентов А и В. Ячейка КА

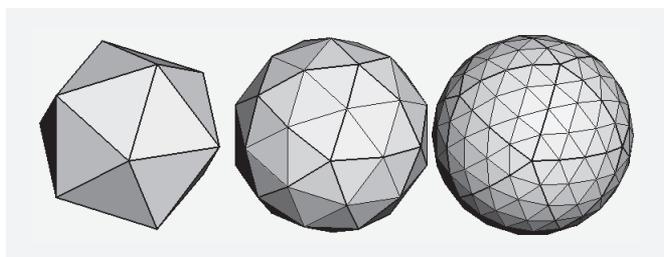


Рис. 3. Стратегия масштабирования икосаэдрической треугольной сетки (показаны три уровня)

Таблица 1. Парные переходы и их вероятности

	0	A	B	A+B	C
0	0, A (ω_0), B (Ω_0)	0, A (ω_1)	0, B (Ω_1)	0, 0	0, B ($\Omega/2$), A ($\Omega/2$)
	0, A (ω_0), B (Ω_0)	A, 0 (ω_1)	B, 0 (Ω_1)	A+B, C (ω)	C, A ($\Omega/2$), B ($\Omega/2$)
A	A, 0 (ω_1)	A	A, B (ω_2), A+B (ω_3), 0 (ω_3)	A, A	A, 0 (ω_4)
	0, A (ω_1)	A	B, A (ω_2), 0 (ω_3), A+B (ω_3)	A+B, A (Ω_2)	C, C
B	B, 0 (Ω_1)	B, A (ω_2), 0 (ω_3), A+B (ω_3)	B	B, B	B, 0 (Ω_4)
	0, B (Ω_1)	A, B (ω_2), A+B (ω_3), 0 (ω_3)	B	A+B, B (Ω_2)	C, C
A+B	A+B, C (ω)	A+B, A (Ω_2)	A+B, B (Ω_2)	A+B	A+B, C ($\omega/2$)
	0, 0	A, A	B, B	A+B	C, C
C	C, A ($\Omega/2$), B ($\Omega/2$)	C, C	C, C	C, C	C
	0, B ($\Omega/2$), A ($\Omega/2$)	A, 0 (ω_4)	B, 0 (Ω_4)	A+B, C ($\omega/2$)	C

Примечание. Строки – текущие состояния 1-й ячейки, столбцы – текущие состояния 2-й ячейки, в разделенных ячейках таблицы верхняя половина – будущее состояние 1-й ячейки, а нижняя – будущее состояние 2-й ячейки, причем в этих половинах сумма вероятностей сценариев равна 1.

находится в одном из пяти состояний, соответствующих тому или иному физическому состоянию патча поверхности:

- 0 – ячейка пуста;
- A – в ячейке находится реагент A;
- B – в ячейке находится реагент B;
- A+B – в ячейке находится активационный комплекс (A и B);
- C – в ячейке находится продукт реакции C.

Правила перехода (ЛФП) относятся не к одной ячейке, а к парам ячеек (в некотором смысле КА блочный) и задаются табл. 1. Для каждой реализации ЛФП переходы имеют несколько сценариев, обычно 2 или 3 (в скобках индексированными буквами ω и Ω обозначены вероятности сценариев).

Табличное задание сценариев позволяет гибко учитывать особенности кинетики. Рассмотрим, например, верхнюю левую ячейку, отвечающую (0, 0). Возможны три сценария:

- первый реализуется с вероятностью $(1 - \omega_0 - \Omega_0)$ и состоит в сохранении состояния пары;
- второй состоит в переходе в (A, A) и реализуется с вероятностью ω_0 , что содержательно интерпретируется как индуцированный поверхностью распад димера $A_2(\text{газ}) \rightarrow A(\text{пов}) + A(\text{пов})$;
- третий аналогичен предыдущему для (B, B) и происходит с вероятностью Ω_0 .

Естественные случаи (A, B) и (B, A), а также (A, 0) или (B, 0) введены по нашему произволу в запрещенные. Все вероятности будем исчислять в процентах. Если $\omega_0 = 80, \Omega_0 = 20$, то первый сценарий невозможен. Если же $\omega_0 = 8, \Omega_0 = 2$, то вероятность первого сценария равна 90%. Или, например, в случае (A+B, A+B) таблица показывает, что наличие одного активированного комплекса в соседстве с другим полностью ингибирует его превращение в C.

Нетривиальность описания кинетики состоит в том, что на возможность протекания реакции или адсорбции / десорбции в ячейке влияет состояние соседней ячейки КА. Параметры вероятностей можно варьировать либо по типу ячейки (например, гексагон или пентагон), либо по ее индексу (например, если нужно учесть внешнее электрическое поле, меняющее активационный барьер). Можно учесть влияние не только соседней ячейки, а еще и так называемое "расширенное соседство", включающее в себя всех соседей взаимодействующих ячеек (рис. 4). Это позволит учитывать влияние ближайших ячеек, и, как следствие, получить более точный результат. Такой подход является частным случаем "алгоритма параллельных подстановок", а "расширенное соседство" – естественная конкретизация "контекста" в этом [16] формализме.

Вопрос: почему выбрана именно парность взаимодействий в ЛФП (что, как будто, обедняет стан-

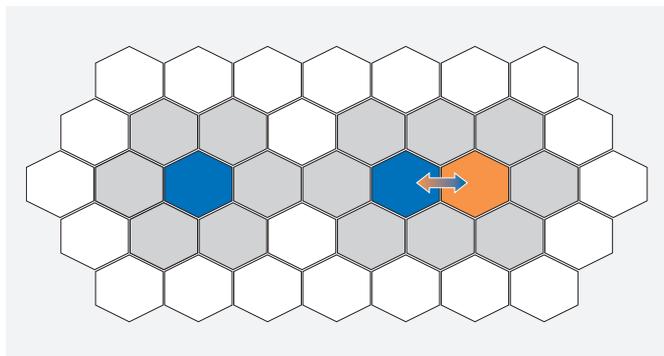


Рис. 4. Расширенное соседство взаимодействующих ячеек

дартное определение КА) – относится к философским, и в качестве обоснования выдвинем тезис, что все фундаментальные физические взаимодействия попарны. И даже если принят антитезис, то это не должно мешать нам использовать парность в моделировании (так, в физике непрерывные явления могут моделироваться дискретно и наоборот). В поддержку тезиса приведем парный характер закона Кулона или тяготения, а также третий закон Ньютона. При этом, однако, остается сомнение – свойство это самой природы или только нашего мышления.

Парно-асинхронный режим характеризуется тем, что внутри цикла по всем ячейкам поля КА для каждой ячейки случайно выбирается одна из соседних, и в случае если хоть одна из них до этого не участвовала в ЛФП, к ним применялись формулы перехода из таблицы. В противном случае мы переходим к следующей ячейке. При другой модификации это ограничение отбрасывается и разрешается "реакция" между такими ячейками (в таком случае модельное время сжимается).

Как видно из табл. 1, наша модель включает в себя девять вероятностей (ω , ω_0 , ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 , Ω , Ω_0 , Ω_1 , Ω_2 , Ω_4), варьирование которых позволяет адаптировать модель к разному физико-химическому содержанию. Зададим их значения исходя из общих соображений. Под записью "ячейка А" будем понимать, что в данной ячейке находится вещество А, а под "пустой ячейкой" – ячейка в состоянии 0. Адсорбция вещества А и В описывается вероятностями ω_0 и Ω_0 соответственно. Предполагая концентрации вещества небольшими, как на внешней поверхности глобулы, так и вне ее, уместно задать вероятности адсорбции около 5%, учитывая, что адсорбция происходит каждый глобальный ход КА. Вероятность того, что вещество переместится в соседнюю пустую ячейку, примем 60% (ω_1 , $\Omega_1=40\%$). Вероятно-

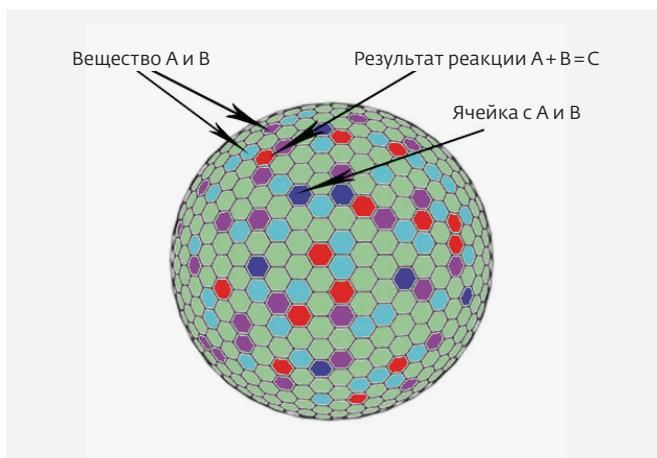


Рис. 5. Реакция $A + B \leftrightarrow (A + B) \rightarrow C$ на поверхности глобулы / поры

сти ω_2 и $\omega_3=30\%$ описывают переход только одного реагента при взаимодействии ячеек А и В, в результате чего одна ячейка оказывается пустой, а в другой состояние ячейки А + В. Вероятности ω_4 , Ω_2 , Ω_4 описывают десорбцию реагентов, а именно ω_4 отвечает собственно за вероятность прямой реакции $A + B \rightarrow C$, а $\Omega_{2,4}$ – обратной. Данная реакция, происходящая на глобуле, схематически представлена на рис. 5.

Таким образом, можно подстроить модель под большинство химических превращений и физических перемещений (пример: гетерофазная бимолекулярная реакция), в чем и заключается универсальность предлагаемого подхода, предполагающего парный асинхронизм режима функционирования КА и табличное задание вероятных сценариев, моделирующих элементарное (= парное) физическое взаимодействие.

ФУЛЛЕРЕНОВАЯ СЕТКА

При необходимости измельчения сетки можно использовать фуллерены высоких групп симметрии. В работе Глухова А.Е. и др. [17] исследовались такие структуры, в частности давались примеры фуллеренов высокой сферичности (C_{60} , C_{80} , C_{84} , C_{112} , C_{160} , C_{168} , C_{184} , C_{228}). Они различаются по типу симметрии: тетраэдрические (T_d) и икосаэдрические фуллерены (I_h). Для нахождения структурного элемента фуллерена в первом случае необходимо задать наименьшую часть тетраэдра, которая является треугольником. Пентагоны могут располагаться вершинами внутрь этого треугольника или вершинами наружу (ребрами внутрь). Это позволяет выделить две группы топологических моделей тетраэдрических фуллеренов: А и В (рис. 6.)

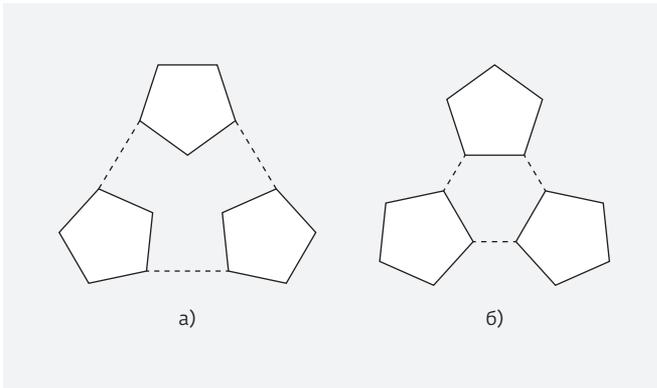


Рис. 6. Два случая расположения пентагонов в фуллере

Таким образом, введены последовательности A_m и B_m , где m – количество гексагонов между соседними пентагонами. Набор пентагонов может располагаться относительно грани базового тетраэдра двумя способами: пентагонами он может быть направлен в сторону вершин грани тетраэдра или в сторону середины ребра той же грани. Первый способ расположения обозначается как α , а второй – как β . Расстояние между соседними наборами на поверхности тетраэдра может быть различным, он задается целым положительным индексом при символе α или β . В итоге получаются символические формулы тетраэдрических фуллеренов $A_m A_n$, $A_k B_n$ и $B_k B_n$.

Число атомов для фуллеренов типа $A_m A_n$ определяется выражением $N = 4(m^2 + 6mn + 3n^2)$. Например, C_{40} , C_{76} , C_{100} , C_{120} и т.д. Для фуллеренов, относящихся к типу $A_k B_n$, число атомов определяется по формуле $N = 4(2k^2 + 4kn + n^2)$. Это фуллерены C_{28} , C_{56} , C_{68} , C_{92} , C_{112} и т.д. Число атомов фуллеренов конфигурации $B_k B_n$ описываются формулой $N = 12(2k^2 + 4kn + n^2)$.

Для икосаэдрического типа симметрии Y_h соседние пентагоны могут располагаться в фуллере также двумя способами: они могут быть обращены друг к другу гранями или вершинами (модели А и В). Для фуллеренов конфигурации A_n число атомов задается следующим выражением: $N = 20n^2$, для конфигурации B_n – $N = 60n^2$.

Для расчета координат атомов в фуллереновых структурах используют полуэмпирические методы, заключающиеся в решении уравнения Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений [18-20]. Например, используется потенциал взаимодействия в форме Терсоффа. Нами был реализован фуллерен C_{540} симметрии Y_h и конфигурации B_n , который имеет сферическую форму. Координаты брались из готового

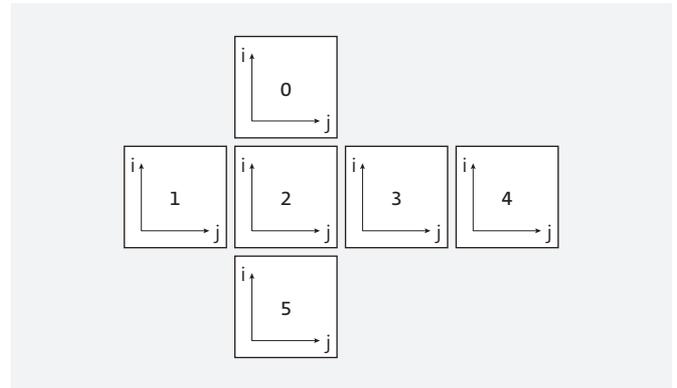


Рис. 7. Развертка и нумерация граней куба

файла формата xyz [21] и адаптировались под формат SoftCAM.

Таким образом, мы использовали крупную и мелкую сетку в виде фуллеренов соответственно C_{60} и C_{540} .

КУБИРОВАННАЯ СФЕРА

Такая сетка строится из обычной кубической с помощью правил перехода для координат: каждый узел куба проецируется на шар. Поэтому первым шагом будет построение кубической сетки, описание ее узлов и соседства. Для этого каждому узлу поставлено в соответствие три числа a, i, j , где $a = 0 \dots 5$ – номер грани, $i, j = 0 \dots N-1$ – координаты нижнего левого узла ячейки. Номер ячейки (в массиве данных ЭВМ) рассчитывается по формуле (1):

$$P = aN^2 + iN + j. \quad (1)$$

Здесь N^2 – константа, задающая число ячеек на грани куба (число всех ячеек $6 \times N^2$). Если координаты для узлов одной грани известны, с помощью поворотов находятся координаты для всех остальных граней (рис. 7).

Для самой визуализации куба нам необходимо задать координаты четырех вершин каждой

ячейки (табл. 2). Здесь $k = \frac{N}{2}h$, h – шаг сетки, который вводится для переноса центра координат из нижнего угла куба в его центр (N считаем четным, примем $h=1$). Первоначальные координаты X, Y, Z принимают значения от $-N/2$ до $N/2$.

Формулы для перехода от куба к вписанной сфере задаются так:

Таблица 2. Вершины ячеек поверхности куба

Грань	Координаты вершин (X, Y, Z), k=const			
a=0	((i-k); (j-k); k)	((i-k); (j-k)+1; k)	((i-k)+1; (j-k)+1; k)	((i-k)+1; (j-k); k)
a=1	(-(j-k); -k; i-k)	(-(j-k); -k; i-k+1)	(-(j-k)+1; -k; i-k+1)	(-(j-k)+1; -k; i-k)
a=2	(-k; j-k; i-k)	(-k; j-k+1; i-k)	(-k; j-k+1; i-k+1)	(-k; j-k; i-k+1)
a=3	((j-k); k; i-k)	((j-k); k; i-k+1)	((j-k)+1; k; i-k+1)	((j-k)+1; k; i-k)
a=4	(k; -(j-k); i-k)	(k; -(j-k)+1; i-k)	(k; -(j-k)+1; i-k+1)	(k; -(j-k); i-k+1)
a=5	(-(i-k); -(j-k); -k)	(-(i-k); -(j-k)+1; -k)	(-(i-k)+1; -(j-k)+1; -k)	(-(i-k)+1; -(j-k); -k)

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x\sqrt{1-\frac{y^2}{2}-\frac{z^2}{2}+\frac{y^2z^2}{3}} \\ y\sqrt{1-\frac{z^2}{2}-\frac{x^2}{2}+\frac{z^2x^2}{3}} \\ z\sqrt{1-\frac{y^2}{2}-\frac{x^2}{2}+\frac{y^2x^2}{3}} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где x', y', z' – координаты узлов кубированной сферы, $(x, y, z) = (X, Y, Z) / (N/2)$ – координаты узлов куба, принимающие значения от -1 до 1 с шагом $2h/N$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для экспериментов использовались два типа сетки: фуллерены C_{60} (32 ячейки) и C_{540} (252 ячейки) и кубированная сфера (крупная – $6 \times 50 \times 50$ ячеек, мелкая – $6 \times 200 \times 200$). Поведение КА также было рассмотрено на планарной гексагональной сетке с замкнутыми границами.

Были проведены эксперименты для трех ситуаций адсорбции А и В:

- сильное преобладание адсорбции одного вещества над другим;
 - слабое преобладание адсорбции одного вещества над другим;
 - равное ($\omega_0 = \Omega_0$).
- Начальное поле имело четыре вариации:
- пустое: состояние каждой ячейки 0;
 - случайное с равными уровнями заполнения: с вероятностью 20% ячейка принимает одно из состояний 0, А, В, А+В, С;
 - случайное с преобладанием А: вероятность ячейки принять состояние А выше, чем остальных;
 - случайное с преобладанием В.

Асинхронный режим КА предполагал два сценария работы. Каждой ячейке придавался флаг, при-

нимающий значение 0 или 1, если ячейка не реагировала или уже "прореагировала" на данном ходе соответственно. Первый сценарий допускал ЛФП, если хоть одна из них не реагировала (разрешены переходы /0,0/, /0,1/, /1,0/). В этом случае каждая ячейка может изменить свое состояние от 0 до 8 раз для кубированной сферы и от 0 до 5-6 для фуллерена. Второй сценарий разрешал только переход (0,0), при этом ячейка не может "прореагировать" больше одного раза за ход.

Каждый эксперимент кодировался записью $ab1c1d1$, где a с номером обозначает номер ситуации, b – тип начального заполнения поля (от 1 до 4), c – тип асинхронности (1 или 2), d – тип сетки (1-фуллерен C_{60} , 2-фуллерен C_{540} , 3 – кубированная сфера $N=50$, 4 – кубированная сфера $N=200$, 5 – планарная). Результаты моделирования на сетке C_{60} сведены в табл. 5.

На фуллерене C_{60} наблюдалось полное преобладание одного из реагентов А и В с некоторым количеством ячеек с состоянием 0 (0 или 1). Время заполнения сильно варьировалось, порядка сотен ходов для пустого и случайного начального поля, и порядка десятка для варианта с преобладанием одного из реагентов. При этом преобладание того



Рис. 8. КА на фуллерене на 10, 50 и 220 ходах (слева направо). Параметры расчета (%): $\omega = 50$, $\omega_0 = 5$, $\omega_1 = 50$, $\omega_2 = 30$, $\omega_3 = 30$, $\omega_4 = 60$, $\Omega = 30$, $\Omega_0 = 5$, $\Omega_1 = 50$, $\Omega_2 = 60$, $\Omega_4 = 60$

или иного реагента зависит большей частью от параметров адсорбции. Влияние начальных состояний на конечный результат становится заметным только при слабом различии в вероятностях ω_0 и Ω_0 . При равных значениях вероятностей наблюдался эффект триггерности (рис. 8, рис.9). При этом для симуляции с запретом ($c=2$) в конце оставалась либо одна пустая ячейка, либо ни одной. Это объясняется тем, что для двух пустых ячеек на сетке существует

вероятность перехода в состояние A или B одновременно, тогда как одна ячейка может только "блуждать".

Как нам представляется, для крупных сеток эффект триггерности и динамику вообще перспективно связать с представлением о Марковском процессе, где в роли случайной величины выступает вершина графа глобальных конфигураций, а ЛФП (вернее, сценарий ЛФП) выступает в роли

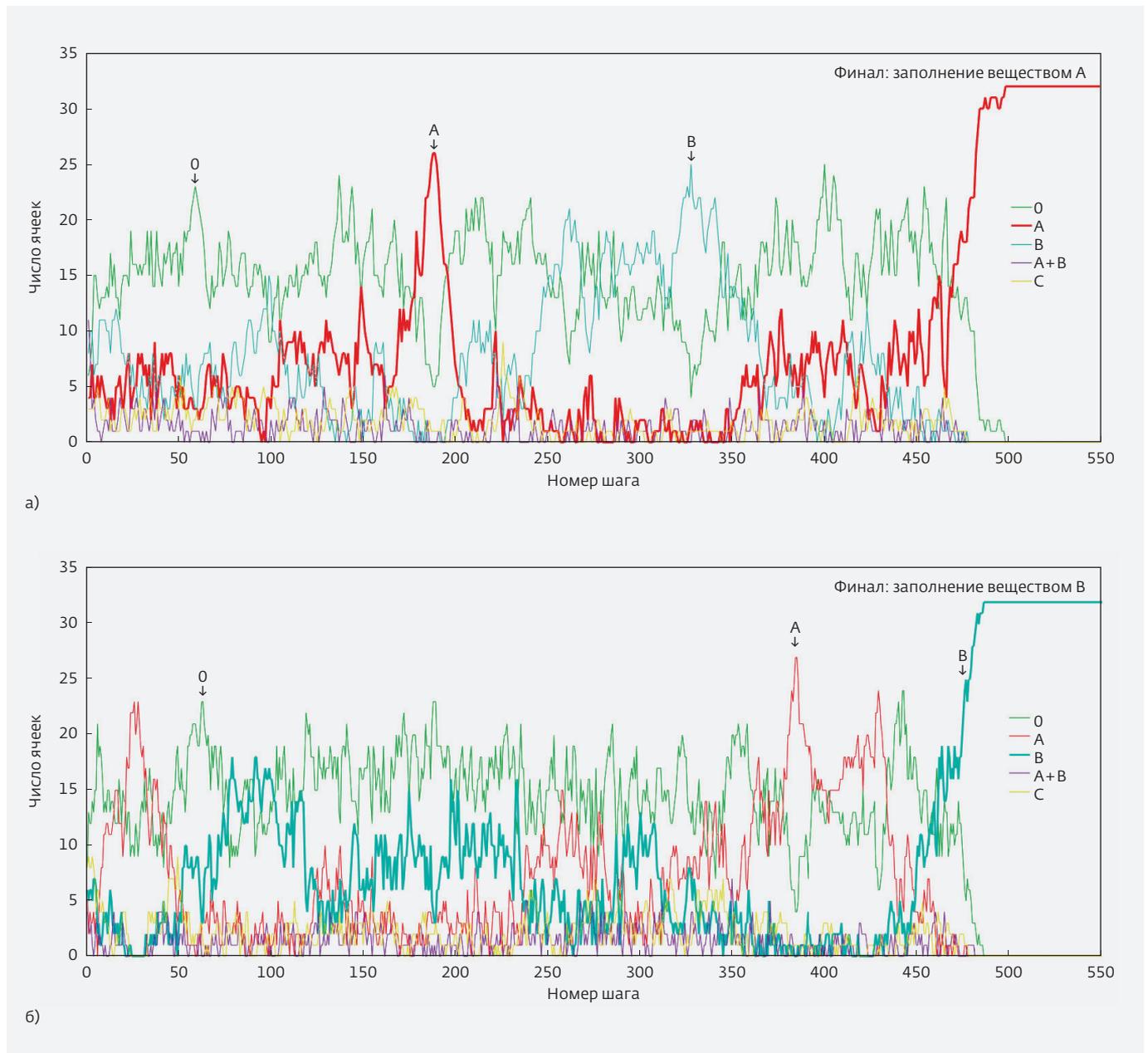


Рис. 9. Триггерный эффект для КА на сетке C_{60} . Параметры расчета (%): $\omega = 60$, $\omega_0 = 5$, $\omega_1 = 60$, $\omega_2 = 10$, $\omega_3 = 60$, $\omega_4 = 40$, $\Omega = 40$, $\Omega_0 = 5$, $\Omega_1 = 60$, $\Omega_2 = 40$, $\Omega_3 = 0$. Начальная конфигурация – случайная равномерная. а – первое испытание; б – второе испытание

Таблица 3. Результаты моделирования на фуллерене C₆₀

Вариация по сравнению со случаем a1b1c1d1 →		С разрешением переходов 0–1 c=1	С запретом переходов 0–1 c=2
Адсорбция А / Адсорбция В (80/20) (a1)	Пустое поле	Заполнение А за 400–600 ходов + 1,2 пустых	Полное заполнение А за ~70 ходов
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Заполнение А и 0–1 пустых примерно на 200–300 ходу	Полное заполнение А за 40–80 ходов + 0–1 пустых
	Случайное с преобладанием А (60/10/10/10/10)	Заполнение А от 150 ходов	Заполнение А за 30–80 ходов
	Случайное с преобладанием В (10/60/10/10/10)	Заполнение А от 400 до 600 ходов	Заполнение А за 100–200 ходов
Адсорбция А / Адсорбция В (1/2) (a2)	Пустое поле	Сильное преобладание А с некоторым количеством ячеек в состоянии 0	Сильное преобладание А с некоторым количеством ячеек в состоянии 0
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Сильное преобладание В с некоторым количеством ячеек в состоянии 0	Сильное преобладание В с некоторым количеством ячеек в состоянии 0
	Случайное с преобладанием А (60/10/10/10/10)	Сильное преобладание В с некоторым количеством ячеек в состоянии 0	Сильное преобладание В с некоторым количеством ячеек в состоянии 0
	Случайное с преобладанием В (10/60/10/10/10)	Сильное преобладание В с некоторым количеством ячеек в состоянии 0	Сильное преобладание В с некоторым количеством ячеек в состоянии 0
Адсорбция А / Адсорбция В (1/1) (a3)	Пустое поле	Заполнение либо А, либо В с одной-двумя блуждающими ячейками 0-го состояния	Заполнение либо А, либо В с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния. Требуется >3 000 ходов
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Заполнение либо А, либо В с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния	Заполнение либо А, либо В с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния. >3 000 ходов
	Случайное с преобладанием А (60/10/10/10/10)	Заполнение А, в редких случаях происходит заполнение В с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния	Заполнение А, в редких случаях происходит заполнение В с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния. ~2 000 ходов
	Случайное с преобладанием В (10/60/10/10/10)	Заполнение В, в редких случаях происходит заполнение А с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния	Заполнение В, в редких случаях происходит заполнение А с 0, одной блуждающими ячейками 0-го состояния

Примечание. В первом столбце в скобках указаны вероятности появления вещества А и В на каждом ходу (в процентах), точнее отношение ω_0/Ω_0 . Запись вида (10/60/10/10/10) во втором столбце показывает для начальной конфигурации вероятность ячейки принять каждое из пяти состояний (в порядке – 0, А, В, А+В, С).

ребра. Тогда в процессе глобальных переходов КА неизбежно попадает в особые вершины, которые лежат в области притяжений одной из двух крайних вершин-равновесий. Отметим для C_{60} достаточно быстрый характер стягивания к равновесному состоянию из особой точки. Однако даже для C_{60} может потребоваться более 20 тыс. ходов, чтобы попасть в область притяжения.

Фуллерен C_{540} , хотя экспериментов было проведено немного, давал схожую картину: независимо от вероятностей адсорбции, в конце наблюдалось полное заполнение одним из реагентов; при равных вероятностях – эффект триггерности. При увеличении вероятностей, отвечающих за сохранение вещества С на поверхности, наблюдается хаотический режим. Так, для параметров (все в %) $\{\omega = 40, \omega_0 = 6, \omega_1 = 30, \omega_2 = 10, \omega_3 = 40, \omega_4 = 50, \Omega = 50, \Omega_0 = 4, \Omega_1 = 30, \Omega_2 = 40, \Omega_4 = 20 - \omega_0/\Omega_0 = 6/4, a2b1c3d1\}$ в финальном состоянии была одна блуждающая пустая ячейка и 251 ячейка А. Если же вероятность Ω опустить с 50 до 10%, то на промежутке времени в 2500 ходов наблюдалась картина нерегулярных колебаний, при выраженной сегрегации "фаз" (это явление характерно для многих КА-моделей, [22]), тотальной численности ячеек каждого типа вокруг ненулевого уровня (при этом наименьший уровень показывало состояние А+В). Если мы снизим по сравнению с предыдущим случаем и вероятность Ω_2 до 10%, то существенных изменений не произойдет. Если по сравнению с самым первым случаем мы проварьируем некоторые вероятности $\{\omega = 60, \omega_0 = 6, \omega_1 = 40, \omega_2 = 10, \omega_3 = 40, \omega_4 = 50, \Omega = 30, \Omega_0 = 6, \Omega_1 = 40, \Omega_2 = 40, \Omega_4 = 30\}$, то можно управлять этими уровнями. В ряде случаев на C_{540} образовывались цепочки ячеек С длины от 2 до 5.

Для кубированной сферы вычислительные эксперименты проводились детальнее. Не всегда наблюдалось полное преобладание одного из реагентов. На финальном участке моделирования (~3000 шагов) обычно доминировал один реагент (в случае с разной адсорбцией), но при этом присутствовали и продукты реакции: ячейки А+В и С. Пустые

ячейки наблюдались в течение всего процесса симуляции. Типичная картина начального этапа представлена на рис. 10. Триггерный эффект наблюдался для крупной сетки при параметрах $a3b1c2d3$, например: $\omega = 60, \omega_0 = 1, \omega_1 = 60, \omega_2 = 20, \omega_3 = 40, \omega_4 = 35, \Omega = 40, \Omega_0 = 1, \Omega_1 = 60, \Omega_2 = 70, \Omega_4 = 35$. Но при понижении десорбции С возникает хаотическая островковая картина (см. рис. 10). При средней величине десорбции $\Omega = 30\%$ возникающая островковая картина характеризуется устойчивым сформировавшимся рисунком островков сравнительно крупного размера (см. рис. 10), и большинство изменений сосредоточено на краях островков ($w_0 = W_0 = 5\%$, остальные вероятности по 30%). Повышение вероятностей $\omega_0/\Omega_0 = 6/4 \rightarrow 60/40$, как правило, приводит к повышению статичности островковой картины и, естественно, росту числа пустых ячеек.

В табл. 4 приведена сводка результатов. Начальные условия также не всегда имели значение, результат получался примерно одинаковым, но за разное время.

Переход от крупной к мелкой сетке для кубированной сферы приводит к тому, что вполне логично, к увеличению времени достижения равновесия,

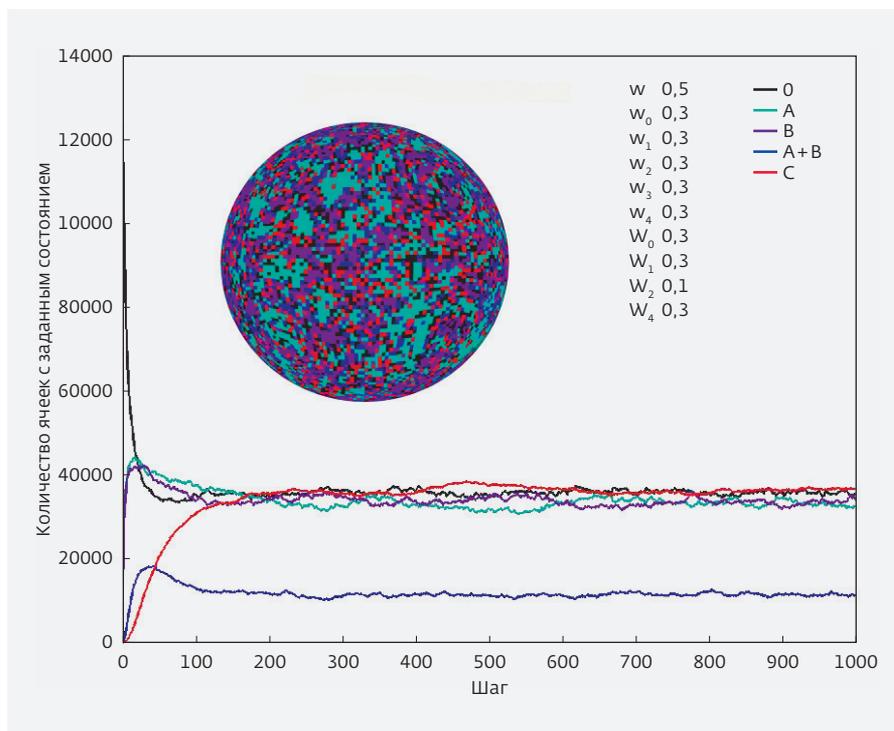


Рис. 10. Сепарация "фаз" и динамика на кубированной сфере (крупная сетка). Параметры расчета приведены на рисунке ($w \rightarrow \omega, W \rightarrow \Omega$). За 100 шагов достигается условное макроскопическое равновесие, однако, островковый рост дает переменчивую картину

Таблица 4. Результаты моделирования на кубированной сфере.

Вариация по сравнению со случаем a1b1c1d1 →		С разрешением переходов 0-1		С запретом переходов 0-1	
		крупная	мелкая	крупная	мелкая
Адсорбция А/Адсорбция В (8/2)	Пустое поле	Заполнение А и быстрое исчезновение пустых ячеек	Заполнение А и быстрое исчезновение пустых ячеек	Заполнение А, наличие областей 0, В, А+В, С, постепенно исчезающих, в конце остаются пустые. Ячейки С изолированы.	Заполнение А, некоторое количество пустых ячеек, остальные появляются и исчезают
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Заполнение А и быстрое исчезновение пустых ячеек	Заполнение А и быстрое исчезновение пустых ячеек	То же, что и выше, но заполнение А происходит медленнее	То же, что и выше
	Случайное с преобладанием А (40/15/15/15/15)	Заполнение А и быстрое исчезновение пустых ячеек	Заполнение А и быстрое исчезновение пустых ячеек	Быстрое заполнение А с пустыми ячейками	Быстрое заполнение А с пустыми ячейками
	Случайное с преобладанием В (15/40/15/15/15)	Быстрое заполнение А с пустыми ячейками	Быстрое заполнение А с пустыми ячейками	Заполнение А с пустыми ячейками	Заполнение А с пустыми ячейками
Адсорбция А/Адсорбция В (1/2)	Пустое поле	Заполнение В, спонтанное появление и исчезновение ячеек А, А+В, С	Заполнение В, спонтанное появление и исчезновение ячеек А, А+В, С	Сильное преобладание В над всеми остальными	Сильное преобладание В над всеми остальными, некоторое количество пустых ячеек
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Заполнение В, спонтанное появление и исчезновение ячеек А, А+В, С	Заполнение В, некоторое количество пустых клеток, единицы остальных	Некоторое количество А, А+В, С увеличено по сравнению с вариантом выше	То же, что и выше
	Случайное с преобладанием А (40/15/15/15/15)	Заполнение В, спонтанное появление и исчезновение ячеек А, А+В, С	Как и выше, но сходимость медленнее	То же, что и выше	То же, что и выше
	Случайное с преобладанием В (15/40/15/15/15)	Заполнение В с областями А, А+В, С	Быстрое заполнение В, небольшие вкрапления остальных веществ	Заполнение В через 3 000 ходов. Присутствуют пустые ячейки	Более быстрое заполнение В

Таблица 4. Продолжение.

Вариация по сравнению со случаем a1b1c1d1 →		С разрешением переходов 0-1		С запретом переходов 0-1	
		крупная	мелкая	крупная	мелкая
Адсорбция A/Адсорбция B 6/4	Пустое поле	Разделение по областям ячеек A и B. На границах присутствуют A+B и C	Четыре области A в B. На границах A+B и C. Пустоты распределены по всей поверхности	Наблюдается сепарация веществ A и B в связанные области	Преобладание A, некоторое количество пустых ячеек
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Заполнение либо A (чаще) либо B с большим количеством пустых и небольшим остальных	В большинстве случаев заполнение A, остальные вещества распределены малыми областями	То же, что и выше	То же, что и выше
	Случайное с преобладанием A (40/15/15/15/15)	Преобладание A	Заполнение A	Преобладание A с областями остального вещества	То же, что и выше
	Случайное с преобладанием B (15/40/15/15/15)	Преобладание B с небольшим количеством ячеек A, A+B и C	Медленное заполнение A с включениями остальных ячеек	Превосходство B, с включениями остальных ячеек веществ	То же, что и выше
Адсорбция A/Адсорбция B 4/3	Пустое поле	Заполнение A	Медленное заполнение A, малые области с B и др.	Заполнение A с областями смешанного содержания	
	Случайное с равными уровнями заполнения (20/20/20/20/20)	Область A внутри области B, на границах A+B и C. Но потом области размываются, полное заполнение A	Медленное преобладание A, области пустых клеток, остальных меньше	Области A и B, на границе синие и красные	
	Случайное с преобладанием A (40/15/15/15/15)	Область A в B, на границах A+B и C. Но потом области размываются, полное заполнение A	Преобладание A с некоторым количеством пустых клеток	Преобладание A с группами других ячеек	
	Случайное с преобладанием B (15/40/15/15/15)	Область A в B, на границах A+B и C. Но потом области размываются, полное заполнение A	Медленное заполнение A, большое количество пустых ячеек	Преобладание B с группами других ячеек	

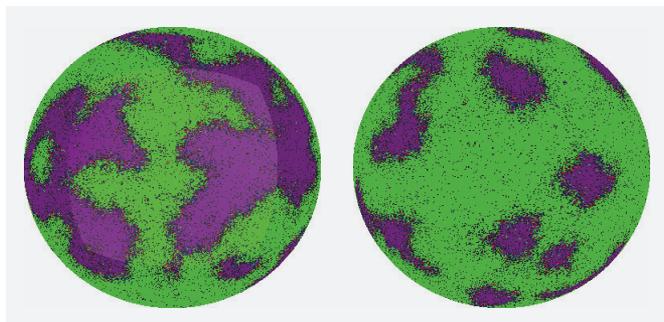


Рис. 11. Области реагента А в реагенте В, показаны полушария кубированной сферы (мелкая сетка). Конфигурация a1b2c2d2 на 3000 ходу. Параметры расчета: $\omega=40$, $\omega_0=6$, $\omega_1=30$, $\omega_2=10$, $\omega_3=40$, $\omega_4=50$, $\Omega=50$, $\Omega_0=4$, $\Omega_1=30$, $\Omega_2=40$, $\Omega_4=20$

и к большей доле хаотических режимов. Стоит отметить, что результат моделирования зависит и от остальных вероятностей. Например, в случае с примерно равной адсорбцией ($\omega_0:\Omega_0 = 6:4$) и вероятностью $\Omega=50\%$ наблюдались явные области одного реагента в другом, а на границах областей – продукты реакции (рис. 11-12). При уменьшении Ω результатом было поле смешанного содержания с появлением А+В и С.

Интересным моментом видится исследование КА на разных сетках с одинаковыми вероятностями. Для примера были подобраны такие правила, при которых вещество С сохранялось более долгое время (рис. 13). Влияние на глобальную конфигурацию КА вероятности Ω , отвечающей за распад продукта реакции С на составляющие А и В, показано на рис. 14.

Для каждого эксперимента снимались численные характеристики: количество ячеек каждого состоя-

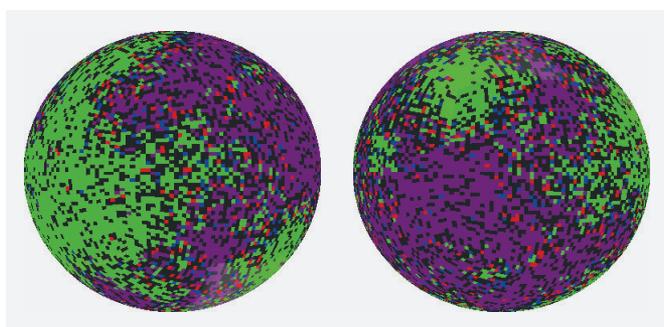


Рис. 12. Области реагента А и реагента В, показаны полушария кубированной сферы (крупная сетка). Конфигурация a1b2c2d1 на 1000 ходу, вероятности – см. рис. 11

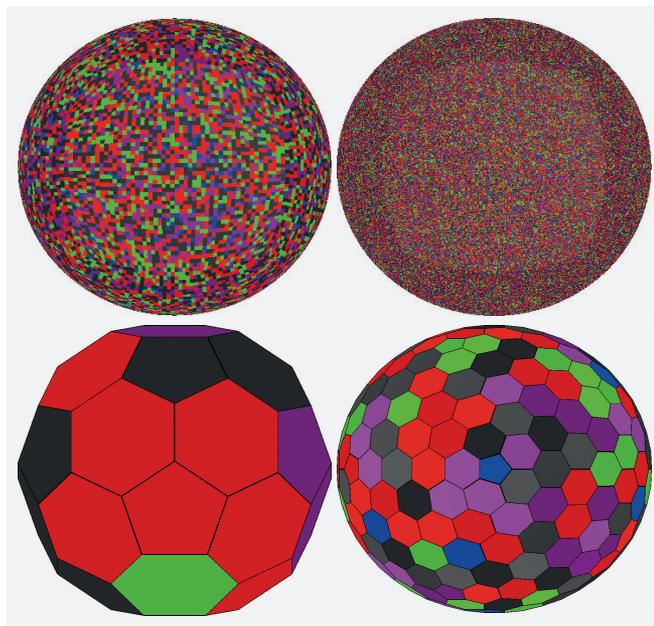


Рис. 13. КА на разных типах сетки на 1000 ходу ($\omega=80$, $\omega_0=20$, $\omega_1=50$, $\omega_2=5$, $\omega_3=40$, $\omega_4=30$, $\Omega=20$, $\Omega_0=20$, $\Omega_1=50$, $\Omega_2=20$, $\Omega_4=30$). Для крупных сеток больше характерна сепарация "фаз"

ния на данном ходу (рис. 9) и количество изолированных ячеек. Ячейка считалась изолированной, если среди ее соседей нет ячеек этого же состояния. Для параметров эксперимента рис. 11 они выглядят следующим образом (рис. 15).

Как видно из графиков, количество ячеек вещества А увеличивается за счет остальных, сепарация "фаз" также увеличивается, но количество изолированных пустых ячеек имеет тенденцию к выходу на асимптоту. Профиль графиков для мелких сеток типа "кубированная сфера" и "фуллерен" аналогичны. Для крупных сеток регулярности на графиках носят более сложный характер. В силу ограниченных вычислительных ресурсов мелкие сетки исследованы неглубоко по времени, то есть какие-то закономерности могли проявиться после завершения расчета.

Планарная гексагональная сетка с замкнутыми границами может являться аналогом сетки на сфере. На рис. 16 показано развитие КА с правилами из примера на рис. 11, количество ячеек составляет $122_2=14884$, что практически равно количеству ячеек на большой кубированной сфере. Также наблюдается островное образование одного вещества в другом, то есть результаты на сферической и планарной поверхностях не отличаются друг от друга в рассматриваемом сценарии. Этот результат вполне триви-

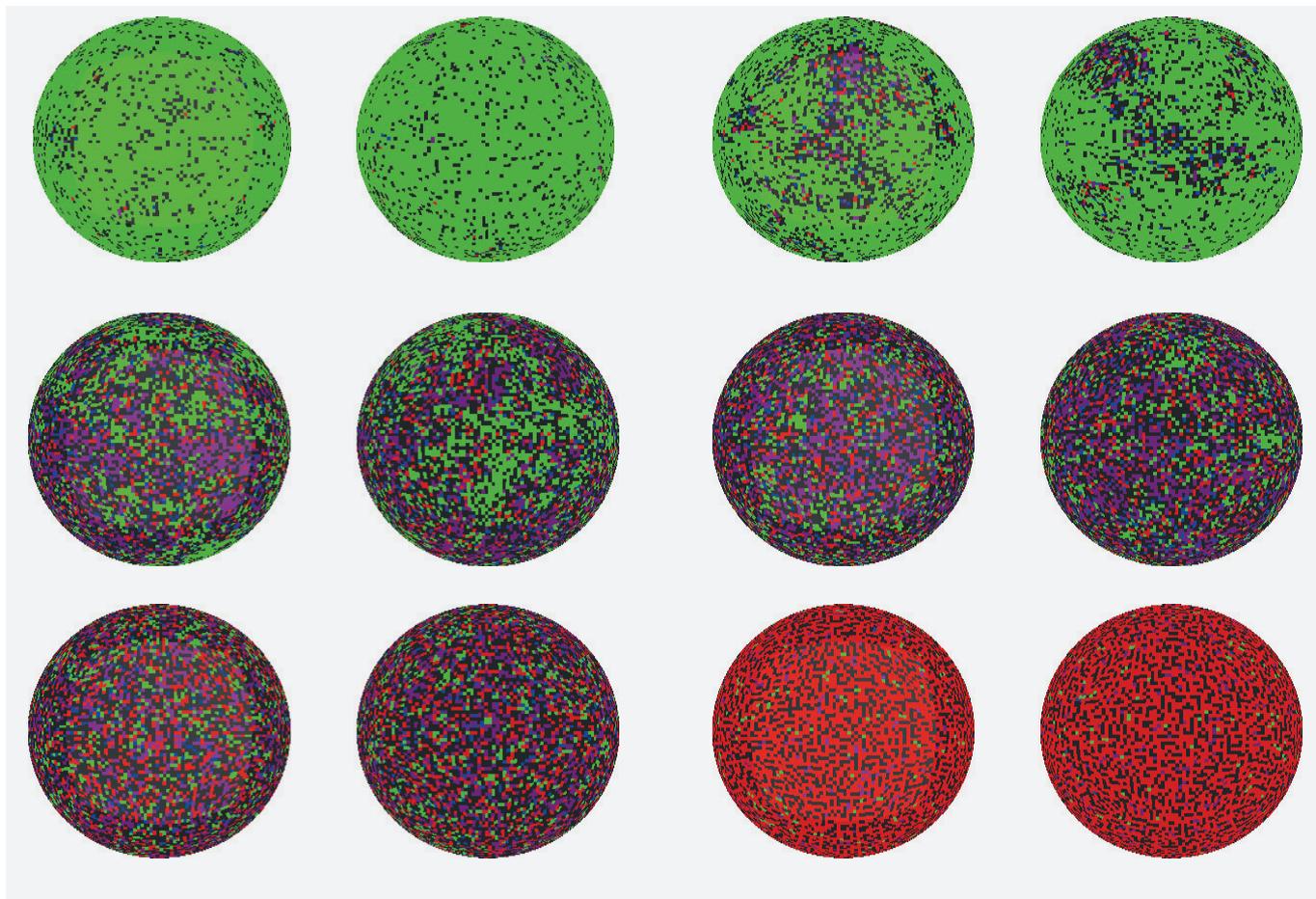


Рис. 14. Два полушария КА (кубированная сфера, крупная сетка) на 1000 ходу при изменении вероятности Ω (от 50% до 0 с шагом 10% – слева направо, сверху вниз). Остальные вероятности указаны в подписи к рис. 11. Начальная конфигурация – пустое поле

ален, то есть сам алгоритм попарных взаимодействий в простейшей форме не принимает во внимание "расширенного соседства" или типа ячейки (гексагон или пентагон), а локальную кривизну мы никак не учитывали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье обсуждаются возможные способы построения сеток на сфере и требования, предъявляемые к ним КА-моделированием. Из них были выбраны типы "кубированная сфера" и "фуллерен". Первая обладает простотой для визуализации, а вторая – изяществом. Обе сетки масштабируемые.

Мы предложили модель парного асинхронизма режима функционирования КА, когда локальная функция перехода своим аргументом и значением полагает состояние пары ячеек. Эта модель соединяет в себе черты блочного КА и алгоритмов параллельных подстановок, являясь их частным случаем.

Впервые предложена табличная форма описания такой модели для вероятностных КА и показаны, как в рамках такой формы возможен универсализм описания химических превращений и физических перемещений. На выбранных сетках и для данного режима КА была реализована клеточно-автоматная модель бимолекулярной реакции вида $A + B \rightarrow C$.

Вычислительные эксперименты показали, что при некоторых наборах вероятностей можно наблюдать пространственное разделение на области вещества A и B, а также активационного комплекса (A+B) и продукта реакции C. Кроме того, показана возможность триггерного эффекта по отношению к начальной конфигурации КА при примерно равных константах адсорбции веществ A и B. Также наблюдался и хаотический режим, в котором не происходило сегрегации/кластеризации областей того или иного типа. Размер сетки также вносит небольшой эффект: в отличие от крупных, для мелких сеток возможно

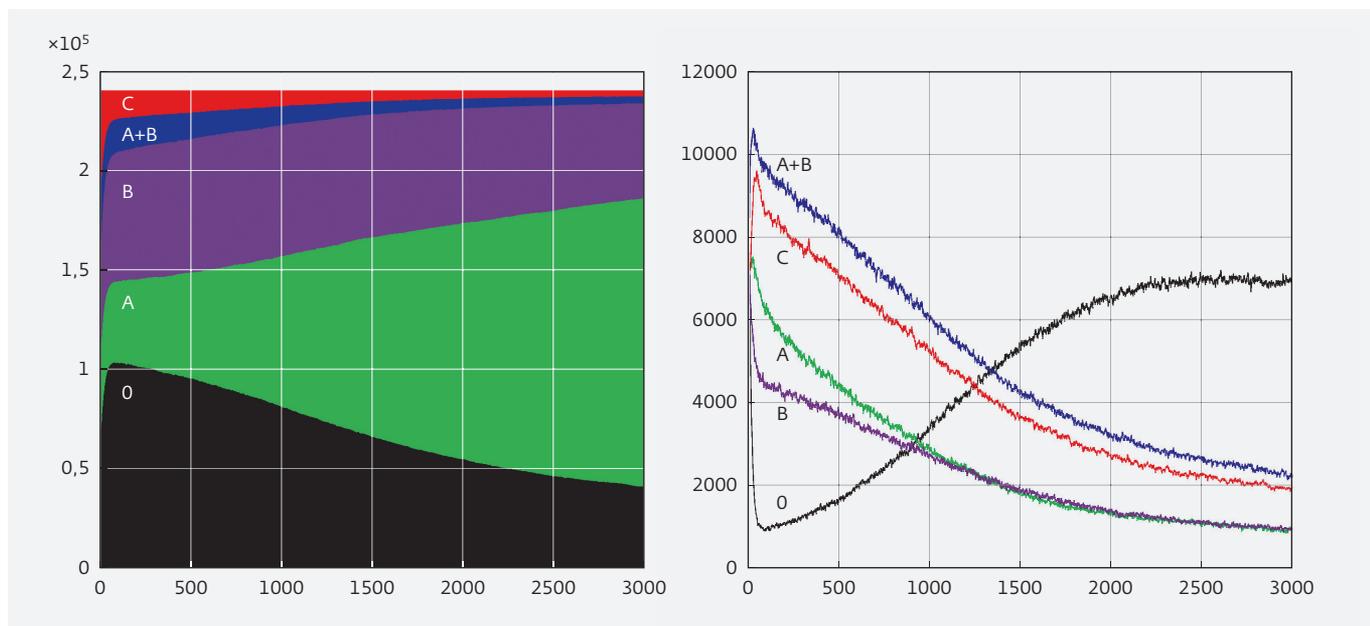
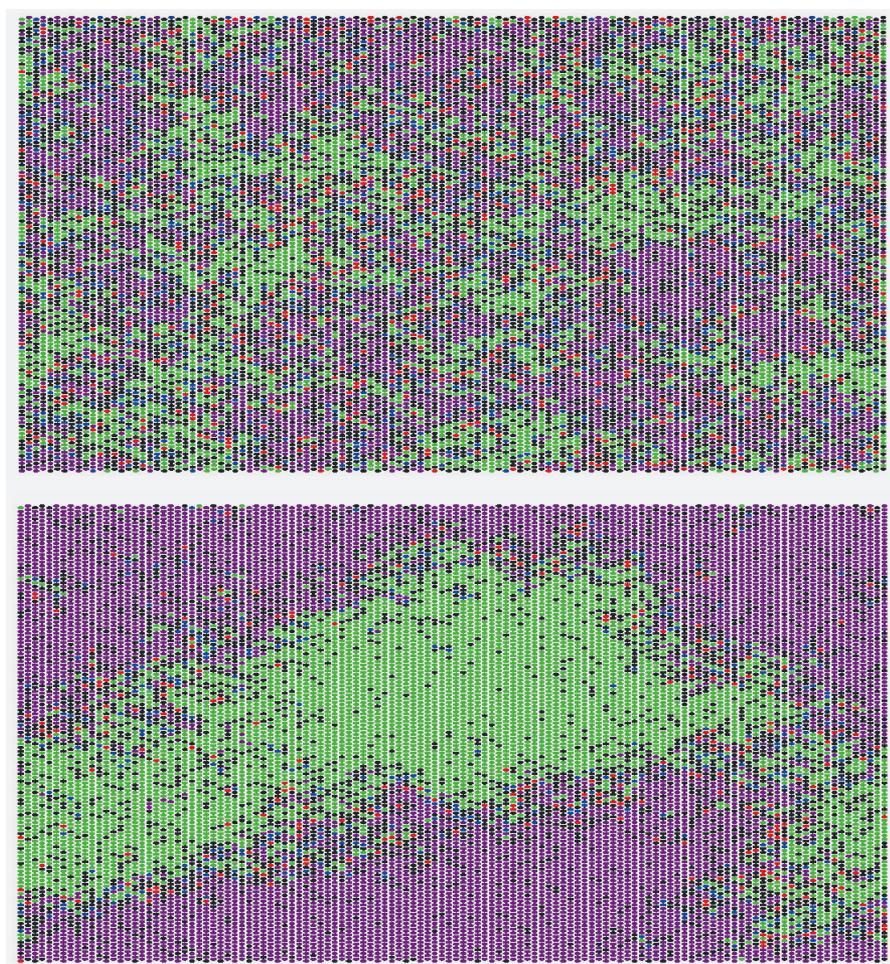


Рис. 15. Тотальное число ячеек в каждом состоянии при параметрах рис. 11. Слева – все ячейки (на каждом ходу), справа – только изолированные ячейки (усреднение каждые 10 ходов)



присутствие небольшого числа пустых ячеек.

Результаты моделирования и предложенный формализм могут быть полезны при моделировании физико-химических процессов в ограниченных объемах, аппроксимированных сферической формой, или на поверхностях глобул, если заданы конкретные реакции. Примерами таких потенциальных применений в микроэлектронике могут служить: электромиграция в пористом low-k диэлектрике, процессы в вакуумированных микрополостях микромеханических систем, диагностика пористых метаматериалов и т.д.

Авторы выражают благодарность за предоставленную помощь и информацию по фуллеренам Жбанову А.И.

Рис. 16. Конфигурация КА при параметрах рис. 11 на планарной сетке; а – на 1000-м ходу; б – на 5000-м ходу

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тоффоли Т., Марголюс Н.** Машины клеточных автоматов. – М.: Мир, 1991.
2. **Красников Г.Я.** Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2011. 800 с.
3. **Красников Г.Я., Горнев Е.С., Матюшкин И.В., Вильданов Р.Р., Коробов С.В.** Клеточные автоматы и наноиндустрия // Научное обозрение. 2015. № 21. С. 161–172.
4. **Матюшкин И.В., Коробов С.В., Вильданов Р.Р.** Особенности гексагональных клеточных автоматов на плоской поверхности для задач нанотехнологии // Труды Московского физико-технического института. 2014. Т. 6. № 1 (21). С. 72–80.
5. **Thomas A., Polarz S., Antonietti M.** Influence of Spatial Restrictions on Equilibrium Reactions: A Case Study about the Excimer Formation of Pyrene // Journal of Physical Chemistry: B; 107 (2003). 21. P. 5081–5087
6. **Chevalier M.W., El-Samad H.** Towards a minimal stochastic model for a large class of diffusion-reactions on biological membranes // J. Chem. Phys. 137, 084103 (2012). P. 15.
7. **Graves A.L., Grossman E.L., Morgan Dane D., Berne B.J.** Diffusion-Limited Reactions In Spherical Cavities // Journal Of Chemical Physics. Volume 96, Issue 12. 8840–8852. <http://works.swarthmore.edu/fac-physics/176>.
8. **Alexander O.** Mathematical modelling of diffusion-reaction inside mesoporous spherical nanoparticles. Analytical solution for the case of extremely fast irreversible adsorption // Радиоэлектроника и информатика. Харьков: Украина, 2007. № 4. С. 18–21.
9. **Копытов Н.П., Митюшов Е.А.** Универсальный алгоритм равномерного распределения точек на произвольных аналитических поверхностях в трехмерном пространстве // Фундаментальные исследования. 2013. № 4 (Ч. 3). С. 618–622.
10. MATLAB Central [Электронный ресурс]: Uniformly distributed mesh over unit sphere. URL: www.mathworks.com/matlabcentral/newsreader/view_thread/21083
11. **Тот Л.Ф.** Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве / Пер. с нем., под ред. И.М. Яглома. – М.: Физматлит, 1958. 363 с.
12. **Lee J.** Discretization of Icosahedral Grids on the Sphere: http://www.mmm.ucar.edu/projects/global_cores/Lee.pdf.
13. **Kageyama A., Sato T.** The "Yin-Yang Grid": An Overset Grid in Spherical Geometry // Earth Simulator Center, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2004. 15 p.
14. OpenGL Programming Guide: The Official Guide to Learning OpenGL, Versions 3.0 and 3.1 (7th Edition, 2009), <http://fly.cc.fer.hr/~unreal/theredbook/chapter02.html>
15. **Ventrella J.** Glider Dynamics on the Sphere: Exploring Cellular Automata on Geodesic Grids // Journal of Cellular Automata (Editor in Chief, Andy Adamatzky). 11 p.
16. **Achasova S., Bandman O., Markova V., Piskunov S.** Parallel Substitution Algorithm. Theory and Application. – Singapore: World Scientific, 1994.
17. **Глухова О.Е., Дружинин А.А., Жбанов А.И., Резков А.Г.** Структура фуллеренов высоких групп симметрии // Журнал структурной химии. 2005. № 3. С. 514–520.
18. **Глухова О.Е., Кириллова И.В., Салий И.Н.** Теоретические методы исследования наноструктур. // Вестник СамГУ. 2012. № 9 (100). С. 106–117. (Естественно-научная серия).
19. **Tersoff J.** Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 8. P. 5566–5568.
20. **Brenner D.W.** Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 15. P. 9458–9471.
21. Cn Fullerenes <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html>
22. **Krasnikov G.Y., Zaitsev N.A., Matyushkin I.V., Korobov S.V.** Cellular Automaton Model Of Phase Separation During Annealing Of Nonstoichiometric Silicon Oxide Layers // Russian Microelectronics. 2015. Т. 44. № 8. С. 523–530.
23. **Мордухай-Болтовской Д.Д.** Геометрия радиоярий / Вступ. ст. Е.А. Каца; изд. 2-е, доп. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2012. 104 с.
24. **Кац Е.А.** Леонард Эйлер и современные представления о молекулярной структуре фуллеренов и фуллереноподобных наноструктур // Энергия: экономика, техника, экология. 2004. № 2. С. 51–57; № 3. С. 52–57; № 4. С. 57–62.
25. **Кац Е.А.** Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей // М.: Издательство ЛКИ, 2008. 296 с.
26. **Collins S.N., James R.S., Ray P., Chen K., Lassman A., Brownlee J.** Grids in Numerical Weather and Climate Models.

**ПРИЛОЖЕНИЕ.
ФАКТЫ ИЗ ГЕОМЕТРИИ ФУЛЛЕРЕНОВ**

Фуллерены встречаются и среди живых организмов – радиолярий. В работе [23] Д. Мордухай-Болтовской с математической точки зрения анализирует правильные формы в живых организмах, объясняя их экономией материала. Жизнь радиолярий протекает в состоянии парения в морской воде, поэтому в строении их скелета должны сочетаться легкость

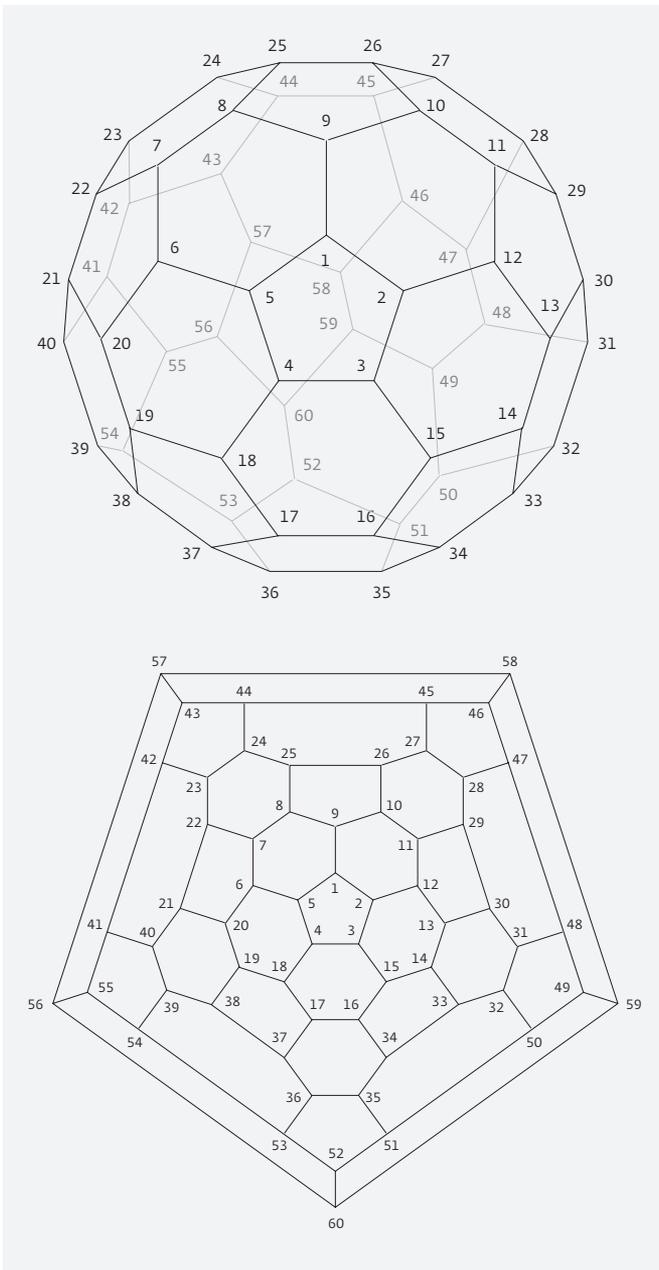


Рис. П. Трехмерное изображение фуллерена (а) и проекция Шлегеля (б), с пронумерованными вершинами

Таблица П1. Вершины и соседние грани фуллерена

Грань	Вершины					Смежные грани
	1	2	3	4	5	
1	1	2	3	4	5	2 3 4 5 6
2	7	8	9	1	5	7 8 9 3 1 6
3	9	10	11	12	2	2 9 10 11 4 1
4	3	2	12	13	14	1 3 11 12 13 5
5	17	18	4	3	15	6 1 4 13 14 15
6	20	6	5	4	18	7 2 1 5 15 16
7	21	22	7	6	20	17 8 2 6 16
8	22	23	24	25	8	17 18 19 9 2 7
9	25	26	10	9	8	8 19 10 3 2
10	10	26	27	28	29	19 20 21 11 3 9
11	12	11	29	30	13	3 10 21 12 4
12	14	13	30	31	32	4 11 21 22 23 13
13	16	15	14	33	34	5 4 12 23 14
14	37	17	16	34	35	15 5 13 23 24 25
15	38	19	18	17	37	16 6 5 14 25
16	40	21	20	19	38	17 7 6 15 25 26
17	40	41	42	23	22	27 18 8 7 16 26
18	42	43	44	24	23	27 28 19 8 17
19	24	44	45	27	26	28 20 10 9 8 18
20	45	46	47	28	27	28 29 21 10 19
21	28	47	48	31	30	20 29 22 12 11 10
22	31	48	49	50	32	12 21 29 30 23
23	51	35	34	33	32	14 13 12 22 30 24
24	36	35	51	52	53	25 14 23 30 31
25	54	39	38	37	36	26 16 15 14 24 31
26	55	41	40	39	54	27 17 16 25 31
27	56	57	43	42	41	32 28 18 17 26 31
28	57	58	46	45	44	32 29 20 19 18 27
29	58	59	49	48	47	32 30 22 21 20 28
30	60	52	51	50	49	32 31 24 23 22 29
31	56	55	54	53	52	32 27 26 25 24 30
32	56	57	58	59	60	27 28 29 30 31

Таблица П2. Список граней и координат для каждой вершины

Вершина	Грань			X	Y	Z	Вершина	Грань			X	Y	Z
	1	2	3					1	2	3			
1	1	2	3	0	0,36	0,95	31	12	21	22	1	-0,1	-0,17
2	1	3	4	0,34	0,11	0,95	32	12	22	23	0,87	-0,5	-0,17
3	1	4	5	0,21	-0,29	0,95	33	12	13	23	0,75	-0,67	0,17
4	1	5	6	-0,21	-0,29	0,95	34	13	14	23	0,41	-0,92	0,17
5	1	2	6	-0,34	0,11	0,95	35	14	23	24	0,21	-0,98	-0,17
6	2	6	7	-0,66	0,21	0,75	36	14	24	25	-0,21	-0,98	-0,17
7	2	7	8	-0,66	0,57	0,53	37	14	15	25	-0,41	-0,92	0,17
8	2	8	9	-0,34	0,8	0,53	38	15	16	25	-0,75	-0,67	0,17
9	2	3	9	0	0,69	0,75	39	16	25	26	-0,87	-0,5	-0,17
10	3	9	10	0,34	0,8	0,53	40	16	17	26	-1	-0,1	-0,17
11	3	10	11	0,66	0,57	0,53	41	17	26	27	-0,87	0,07	-0,53
12	3	4	11	0,66	0,21	0,75	42	17	18	27	-0,75	0,45	-0,53
13	4	11	12	0,87	-0,07	0,53	43	18	27	28	-0,41	0,56	-0,75
14	4	12	13	0,75	-0,45	0,53	44	18	19	28	-0,2	0,85	-0,53
15	4	5	13	0,41	-0,56	0,75	45	19	20	28	0,2	0,85	-0,53
16	5	13	14	0,2	-0,85	0,53	46	20	28	29	0,41	0,56	-0,75
17	5	14	15	-0,2	-0,85	0,53	47	20	21	29	0,75	0,45	-0,53
18	5	6	15	-0,41	-0,56	0,75	48	21	22	29	0,87	0,07	-0,53
19	6	15	16	-0,75	-0,45	0,53	49	22	29	30	0,66	-0,21	-0,75
20	6	7	16	-0,87	-0,07	0,53	50	22	23	30	0,66	-0,57	-0,53
21	7	16	17	-1	0,1	0,17	51	23	24	30	0,34	-0,8	-0,53
22	7	8	17	-0,87	0,5	0,17	52	24	30	31	0	-0,69	-0,75
23	8	17	18	-0,75	0,67	-0,17	53	24	25	31	-0,34	-0,8	-0,53
24	8	18	19	-0,41	0,92	-0,17	54	25	26	31	-0,66	-0,57	-0,53
25	8	9	19	-0,21	0,98	0,17	55	26	27	31	-0,66	-0,21	-0,75
26	9	10	19	0,21	0,98	0,17	56	27	31	32	-0,34	-0,11	-0,95
27	10	19	20	0,41	0,92	-0,17	57	27	28	32	-0,21	0,29	-0,95
28	10	20	21	0,75	0,67	-0,17	58	28	29	32	0,21	0,29	-0,95
29	10	11	21	0,87	0,5	0,17	59	29	30	32	0,34	-0,11	-0,95
30	11	12	21	1	0,1	0,17	60	30	31	32	0	-0,36	-0,95

и прочность, что и обеспечивается фуллереноподобной структурой. Именно такое сочетание требований привело Бакминстера Фуллера к концепции геодезической структуры его зданий-куполов.

Действительно, для шестиугольной сетки $2E=6F$ (каждое ребро принадлежит двум соседним шестиугольным граням), то есть $E=3F$. Вместе с тем $3N=6F$ (каждая вершина принадлежит трем сходящимся в ней граням), то есть $N=2F$. Тогда эйлерова характеристика $N-E+F=2F-3F+F=0$ вместо 2, согласно теореме Эйлера. Это следствие означает, что никакую молекулу в форме выпуклого многогранника нельзя сконструировать только из шестиугольных граней. Поэтому и в молекуле C_{60} , и в любом другом фуллерене кроме шестиугольных граней присутствуют и пятиугольные грани. Последние необходимы для искривления плоской гексагональной графитовой сетки и превращения ее в замкнутую оболочку. Если через p и h обозначить число пятиугольных и, соответственно, шестиугольных граней, то для любого фуллерена $F=p+h$. В то же время, поскольку каждое ребро принадлежит двум, а каждая вершина – трем соседним граням, мы имеем право утверждать, что $2E=5p+6h$, а $3N=5p+6h$. Сложив три приведенные выше уравнения, предварительно домножив левую и правую части первого из них на 6, второго на (-3), а третьего на 2, получаем, что $6(F-E+N)=p$. Но эйлерова характеристика $F-E+N=2$, то есть $p=12$. А это означает, что в любом фуллерене число пятиугольных граней обязано равняться 12 [24].

Известны гигантские фуллерены, содержащие сотни узлов, а также системы их структурной классификации и методы визуализации (диаграммы

Шлегеля) [25]. Не всегда, однако, увеличение числа узлов N приближает к сферической форме: например, в ряду $N=60p^2$ (каждый представитель обладает ровно $12p$ -ю пятигранниками) C_{240} визуально еще сферичен, а вот C_{540} явно приближается к форме икосаэдра.

В нашей работе для моделирования мы использовали один из фуллеренов – бакминстерфуллерен C_{60} . Эта молекула является наиболее симметричной из известных сейчас молекул трехмерного мира: у нее существует 6 осей пятого порядка, проходящих через 12 противоположно лежащих пятиугольников; 10 осей третьего порядка, проходящих через 20 противоположно лежащих шестиугольников; 30 осей второго порядка, проходящих через противоположно лежащие шестьдесят ребер шестиугольник-шестиугольник; 30 осей второго порядка, проходящих через все противоположные 60 вершин фигуры [25]. Существует также несколько типов плоскостей пятого, третьего и второго порядков. Преимуществом такой сетки является отсутствие проблем на полюсах [26]. Трехмерное изображение фуллерена C_{60} и его проекция Шлегеля, с приведенной нумерацией вершин, приведена на рис. П. Несмотря на низкую дискретность сетки, для пор наноразмерного масштаба более подробная сетка будет противоречить атомарной структуре вещества. Поэтому требование масштабируемости можно ослабить.

В табл. П1. приведена связь между гранями, вершинами и соседними гранями фуллерена. В табл. П2. показаны соответствия между номером вершины, координатами и гранями, к которым она принадлежит.

МОДЕЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

► Г.Я. Красников¹, В.В. Бардушкин², Е.Н. Румянцева², В.Б. Яковлев²

¹АО "НИИМЭ", ²НИУ "МИЭТ"

Представлена модель численного решения задачи поляризации сегнетокерамики на основе использования операторов концентрации полей в матричных композитах и поликристаллах. Исследованы зависимости локальных полей напряженности электрического поля от ориентации кристаллитов сегнетоэлектрической фазы (для титаната бария). Проведено моделирование кривой поляризации для изотропной текстуры керамики.

MODEL OF FERROELECTRIC CERAMICS POLARIZATION BASED ON CONCEPTS OF HETEROGENEOUS MEDIA

G.Ya. Krasnikov¹, V.V. Bardushkin², E.N. Rumyantseva², V.B. Yakovlev²

¹MERI SC, ²MIET NRU

The model of numerical solution of the problem of ferroelectric polarization based on the use of operators of field concentration in matrix composites and polycrystals is presented. Dependences of local electric field on the orientation of the crystallites of ferroelectric phase (barium titanate) are studied. The simulation of polarization curve for the isotropic texture of ferroelectric ceramics is conducted.

ВВЕДЕНИЕ

Усиление за последние десять лет интереса к изучению керамических сегнетоэлектриков на микро- и субмикроскопическом уровне во многом объясняется возникновением новых технологических задач, таких, например, как создание сегнетоэлектрических структур (в том числе и тонкопленочных) для оптики, микро- и радиоэлектроники. Создание таких структур требует детального понимания процессов возникновения поляризованного состояния и динамики кристаллической решетки кристаллитов сегнетокерамики [1]. При этом теоретическим методам отводится особая роль, так как именно с их помощью возможно обобщение экспериментальных данных для объяснения связи процессов, происходящих на макро- и микроскопических уровнях [2]. Ключевую роль в таких исследованиях занимают вопросы поляризации, формирования и эволюции доменов в керамике. Теоретической основой понимания этих процессов для монокристаллических

материалов служит хорошо известная теория Ландау – Гинзбурга – Девоншира. В то же время для керамик, которые являются поликристаллическими системами, описание процессов поляризации изучено не достаточно. Следует отметить, что в случае поликристалла требуется учет особенностей кристаллического строения керамики (формы кристаллитов, ее ориентации в пространстве керамики, ориентации кристаллографических осей кристаллитов друг относительно друга), взаимодействия электрических, упругих и тепловых полей кристаллитов друг с другом и перераспределения этих полей при внешних воздействиях. Как правило, при анализе свойств сегнетокерамики используют данные для свойств монокристаллов [1], при этом упускается из виду тот факт, что формирование макросвойств самой керамики происходит в процессе поляризации. Поэтому проблема разработки теоретических методов прогнозирования и численного моделирования поляризации на основе их физико-механических характеристик

при заданных параметрах структуры и видах прикладываемых воздействий представляется актуальной и имеет значительный практический интерес.

Теория сегнетоэлектричества начала разрабатываться фактически с открытием материалов, обладающих данным эффектом. Особенно бурно, применительно к монокристаллам, она стала развиваться с середины прошлого столетия. Это связано прежде всего с работами Ландау, Девоншира, Слэтера, Гинзбурга. Коллекцию ряда исторических работ в этой области можно найти в книге *Ferroelectricity: The Fundamentals Collection* [2]. Новый виток развития теорий связан с работами в области получения тонких пленок сегнетоэлектриков на кремниевых подложках в конце 20-го столетия. Эти работы вызваны стремлением промышленного использования тонкопленочной сегнетокерамики в интегральных приборах и устройствах. Кроме этого, важным фактором исследований на микроскопическом уровне таких пленок явилось появление атомно-силового микроскопа, позволяющего исследовать и пьезоэлектрические пленки. Как результат этого, за последние 10 лет появилось огромное количество экспериментальных работ, посвященных локальному исследованию поляризации и движения доменных стенок в пленочных сегнетоматериалах. Такие исследования сопровождаются теоретическими работами в области моделирования "из первых принципов" [1]. Следует отметить, что данные исследования касаются свойств однородных материалов или областей однородностей в составе неоднородных материалов (керамической пленки).

ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

Задача моделирования эффективных или макроразличий керамики, вследствие сложности постановки и математической реализации задачи, исследована достаточно слабо. Как правило, такую задачу решают, используя методы механики композитов, при этом в качестве свойств кристаллитов или включений берут свойства предельно поляризованного монокристаллического образца. Такой подход может характеризоваться только как нулевое приближение, так как формирование пьезосвойств керамики происходит в процессе ее поляризации, при этом далеко не все кристаллиты будут "заполяризованы". Опреде-

ление доли поляризованных кристаллитов является слабым местом данного подхода. В последнее время появились подходы, так же основанные на методах механики композитов (метод эффективной среды), где сделана попытка провести усреднение по доменной структуре. При этом для ряда случаев были получены результаты, согласующиеся с экспериментальными данными [3]. Однако в предлагаемом подходе лишь частично учитываются кристаллографические особенности строения керамики, что предполагает только косвенный учет перераспределения электрических полей в процессе поляризации. Решение последней задачи предполагает использование операторов концентрации электрических полей.

Таким образом, существует две основные задачи моделирования сегнетокерамики. Первая касается моделирования процессов поляризации. Ее основным результатом является получение петли диэлектрического гистерезиса, характерного для сегнетоматериалов. Вторая задача связана с получением конкретных значений пьезоэлектрических модулей керамики. В настоящей работе ограничимся рассмотрением только первой задачи. При этом будем полагать, что доменная структура жестко связана с кристаллитом и остаточная поляризация определяется смещением центрального иона в кристаллической решетке.

Рассмотрим характеристики сегнетоэлектрика – монокристаллического титаната бария. Для него имеется фазовый переход при $T_c = 120^\circ\text{C}$ из кубической в тетрагональную фазу, схематично показанный на рис. 1. Относительная диэлектрическая проницаемость в тетрагональной (сегнетоэлектрической) фазе составляет $\kappa_{11} = \kappa_{22} = 2920$, $\kappa_{33} = 168$, а для кубической фазы $\kappa_{11} = \kappa_{22} = \kappa_{33} = 10000$.

Для поликристаллических сегнетоэлектриков одной из наиболее приемлемых моделей электро-

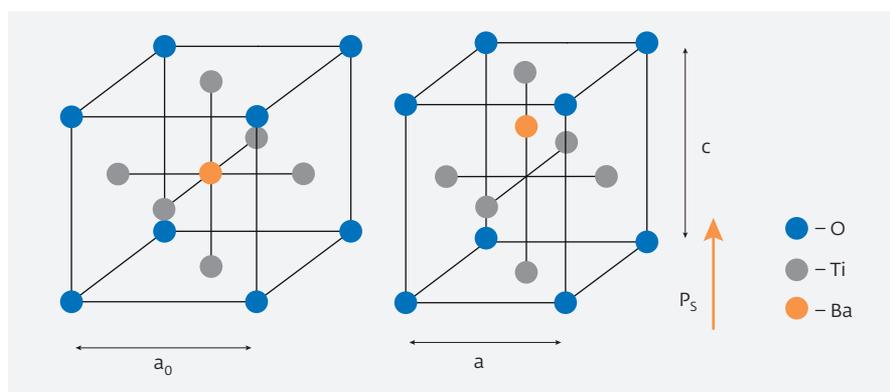


Рис. 1. Изменение кристаллической структуры титана бария при фазовом переходе

физических свойств является двухуровневая модель. Это определяется прежде всего строением материала. На первом уровне описываются свойства кристаллитов. На втором – свойства керамики в целом. При этом необходимо учитывать, что реальная поликристаллическая структура керамики обладает кристаллографической текстурой, текстурой формы или геометрической текстурой, неоднородна по составу кристаллитов. Двухуровневая модель, таким образом, предполагает установление связи между уровнем кристаллитов и керамики в целом. Установление такой связи требует учета, в той или иной степени, взаимодействия кристаллитов, что приводит к необходимости проводить усреднение с учетом кристаллографической текстуры. Наиболее близким математическим аппаратом описания таких процессов в сегнетокерамике является использование операторов концентрации полей и количественного текстурного анализа.

Определим оператор концентрации поля как величину, связывающую локальное значение векторов напряженности и индукции электрического поля с их средним значением [4]:

$$\begin{aligned} E_i(\vec{r}) &= K_{ij}^E(\vec{r}) \langle E_i(\vec{r}) \rangle \\ D_i(\vec{r}) &= K_{ij}^D(\vec{r}) \langle D_i(\vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

Тензор эффективных характеристик будет определяться как соотношение между средними значениями напряженности и индукции электрического поля [5-7]:

$$\langle D_i(\vec{r}) \rangle = \kappa_{ij}^* \langle E_i(\vec{r}) \rangle. \quad (2)$$

Так как величины $K_{ij}^E(\vec{r})$ и $K_{ij}^D(\vec{r})$ связывают два вектора, то они представляют собой тензоры второго ранга. Следует отметить, что в общем случае это интегральные операторы, учитывающие взаимодействие включений. Выражения для вычислений этих операторов можно найти, исходя из решения стохастического уравнения Пуассона [5]. В результате решений, которые приведены в [4, 6], были получены следующие расчетные формулы для эффективного тензора диэлектрической проницаемости и операторов концентрации электрического поля:

$$\kappa_{ij}^* = \langle \kappa_{ik}(\vec{r})(\delta_{kl} - g_{km} \kappa'_{ml}(\vec{r}))^{-1} \rangle \langle (\delta_{lj} - g_{lm} \kappa'_{mj}(\vec{r}))^{-1} \rangle, \quad (3)$$

$$K_{ij}^E(\vec{r}) = (\delta_{il} - g_{il} \kappa'_{lk}(\vec{r}))^{-1} \langle (\delta_{kj} - g_{km} \kappa'_{mj}(\vec{r}))^{-1} \rangle$$

$$K_{ij}^D(\vec{r}) = \kappa_{il}(\vec{r})(\delta_{lk} - g_{lm} \kappa'_{mk}(\vec{r}))^{-1} \langle \kappa_{kn}(\vec{r})(\delta_{nj} - g_{np} \kappa'_{pj}(\vec{r}))^{-1} \rangle. \quad (4)$$

Здесь $\kappa_{ij}(\vec{r})$ – тензор диэлектрической проницаемости, при этом $\kappa_{ij}(\vec{r}) = \kappa_{ij}^c + \kappa'_{ij}(\vec{r})$, где верхний индекс c относится к однородному телу сравнения, имеющему те же размеры и форму, что и неоднородное тело, и то же распределение объемной плотности зарядов.

С помощью процедуры, использованной в [6, 8], для компонент тензора g_{ij} в системе эллипсоида получаются следующие выражения:

$$g_{ij} = -\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{n_i n_j}{n_k \epsilon_{kl}^c n_l} \sin \alpha d\alpha d\beta, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (5)$$

где $n_1 = l_1^{-1} \sin \alpha \cos \beta$, $n_2 = l_2^{-1} \sin \alpha \sin \beta$, $n_3 = l_3^{-1} \cos \alpha$ – компоненты нормали (не единичной) к поверхности эллипсоида S' с полуосями l_1, l_2, l_3 .

Угловые скобки определяют операцию усреднения. При рассмотрении поликристаллов, как правило, принимается, что свойства неоднородного материала зависят лишь от ориентации кристаллографических осей кристаллитов. Тогда усреднение сводится к интегрированию только по всевозможным углам Эйлера φ_1, Φ и φ_2 ($0 \leq \varphi_1, \varphi_2 < 2\pi, 0 \leq \Phi \leq \pi$), определяющих их ориентацию относительно лабораторной системы координат. Для некоторой величины $a(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ эта процедура имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle a(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \rangle &= \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) a(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \sin \Phi d\Phi d\varphi_1 d\varphi_2, \quad (6) \end{aligned}$$

где $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ – ФРО. Здесь вектор или тензор $a(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ определяется в главных осях кристаллита с помощью тензора поворота $\alpha_{ik}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ $a_i(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = \alpha_{ik}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) a'_k$. Тензор поворота в эйлеровом пространстве определяется в виде:

$$\alpha(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = \alpha(\varphi_1) \alpha(\Phi) \alpha(\varphi_2) = \begin{bmatrix} c_1 c_2 - s_1 c s_2 & c_1 s_2 + s_1 c c_2 & s_1 s \\ -s_1 c_2 - c_1 c s_2 & -s_1 s_2 + c_1 c c_2 & c_1 s \\ s s_2 & -s c_2 & c \end{bmatrix},$$

где

$$\alpha(\varphi_1) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 & 0 \\ -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 & s_1 & 0 \\ -s_1 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\alpha(\Phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & \sin \Phi \\ 0 & -\sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c & s \\ 0 & -s & c \end{pmatrix},$$

а $\alpha(\varphi_2)$ аналогична $\alpha(\varphi_1)$.

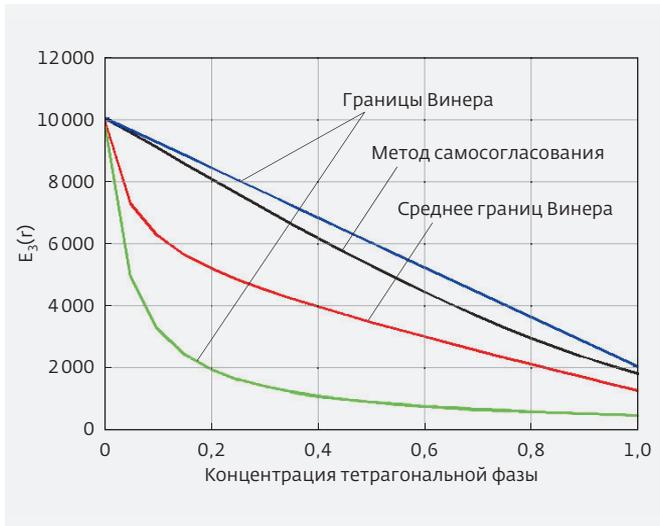


Рис. 2. Эффективные диэлектрические характеристики поликристалла титаната бария

При фазовом переходе из кубической фазы в тетрагональную изменение кристаллической решетки возможно в трех направлениях, определяемых перпендикулярами к граням куба. Будем считать, что кристаллографическая текстура кубической фазы отсутствует. В этом случае при отсутствии внешних воздействий или их объемном характере, распределение оси с тетрагональной фазы равновероятно, то есть $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Рассмотрим образец титаната бария в сегнетоэлектрической фазе вблизи точки фазового перехода (существуют две фазы: кубическая и тетрагональная). Фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу сопровождается изменением эффективных диэлектрических характеристик. На рис. 2 показано изменение компонент эффективной диэлектрической проницаемости от концентрации тетрагональной фазы. Приложим внешнее электрическое поле в направлении z. И будем рассматривать локальное электрическое поле в направлении тетрагональной оси с ($E_3(\vec{r})$). Будем иметь следующее распределение $E_3(\vec{r})$ в зависимости от угла Φ (рис. 3).

Определим долю кристаллитов для разных распределений в зависимости от угла Φ отклонения от направления внешнего поля (рис. 4) при наличии только тетрагональной фазы.

Далее предположим, что поляризация каждого отдельного кристаллита происходит ступенчато по достижению определенной величины прикладываемого поля. Данное предположение согласу-

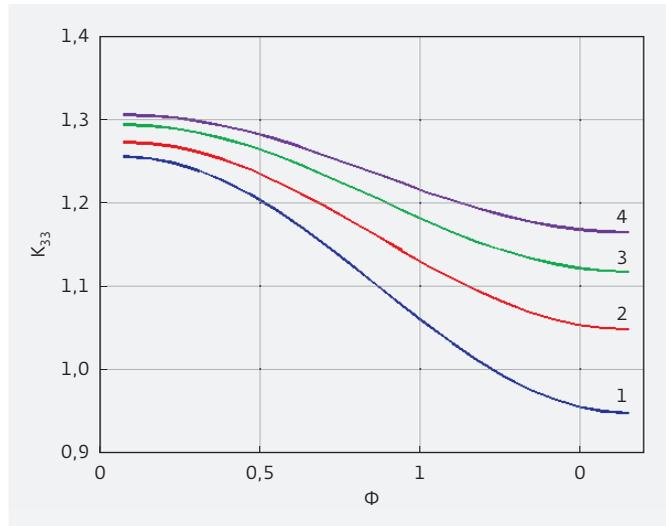


Рис. 3. Распределение локального поля $E_3(\vec{r})$ в зависимости от угла к направлению приложенного внешнего поля (цифры 1, 2, 3, 4 соответствуют концентрации тетрагональной фазы 0,9, 0,7, 0,5, 0,3)

ется с выводами теории Ландау – Гинзбурга – Девоншира. Рассмотрим нормированные величины. Пусть прикладываемое поле равно 1, тогда при тех углах, для которых $K_{33}^E > 1$ будет происходить поляризация, а для тех, где $K_{33}^E < 1$ – нет. Соответствующее количество кристаллитов будет определяться из рис. 4 по углу, определяемому по пересечению графика с прямой $K_{33}^E = 1$. На рис. 5 представлены графики изменения K_{33}^E в зависимости от угла. При этом поле увеличивается от нижнего графика

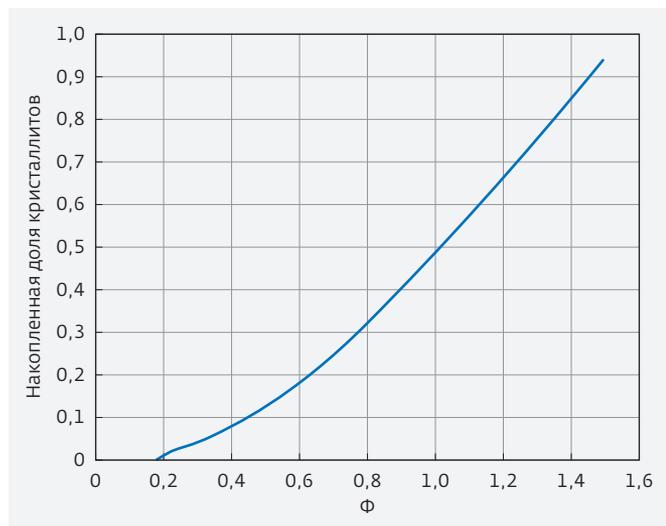


Рис. 4. Доля кристаллитов, ориентированных в диапазоне от 0 до Φ

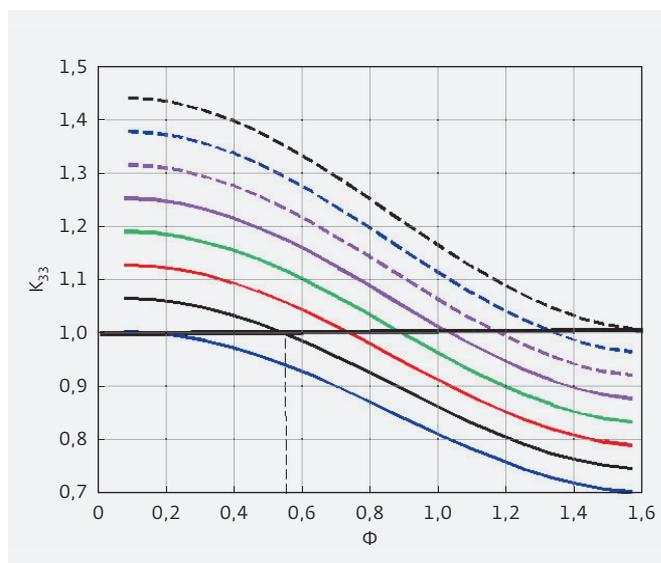


Рис. 5. Изменения количества заполяризованных кристаллитов

к верхнему в диапазоне от 0,8 до 1,3 от внешнего прикладываемого воздействия.

Вычисления ведутся либо до достижения значения угла $\Phi = \pi/2$, либо до превышения всех значений 1. Далее зная концентрации заполяризованных кристаллитов при возрастании внешнего поля (из рис. 4 и 5), связываем их со средними проекциями локальных полей на ось z. На рис. 6 представлена та часть кривой, что соответствует остаточной поляризации керамики.

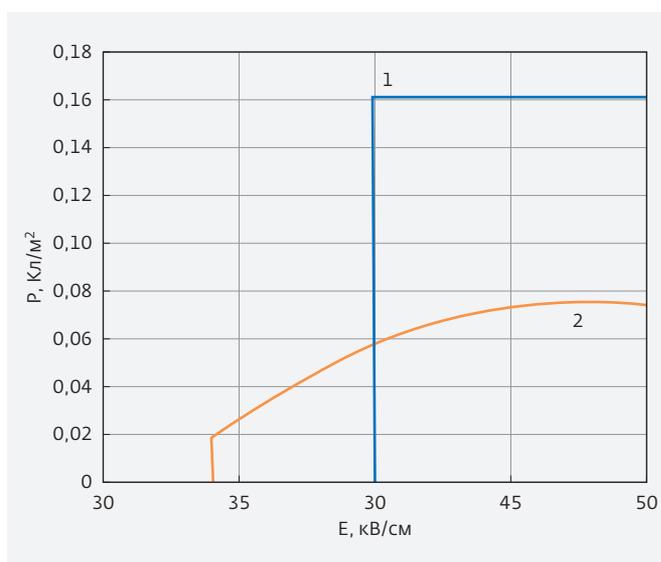


Рис. 6. Кривые поляризации для поликристаллического титаната бария

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что поликристалличность и текстура привели к размазыванию кривой поляризации. При этом, вследствие перераспределения электрических полей, она начинается раньше, чем у монокристалла. Однако наличие незаполяризованных кристаллитов приводит к уменьшению остаточной поляризации. Форма кривой соответствует форме кривых получаемых экспериментальным путем для керамики. Отличие текстурированного материала от материала с изотропной текстурой заключается в возможности провести более полную поляризацию кристаллитов. При этом предлагаемый подход, в отличие от используемых в литературе, предполагает усреднение векторов поля, а не заполяризованных областей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Rabe K.M., Ahn C.H., Triscone J.-M.** Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective, Springer, 2007. 389 p.
2. Ferroelectricity: The Fundamentals Collection / Edited by Julio A. Gonzalo and Basilio Jimenez, WILEY-VCH, 2005. 197 p.
3. **Heywang W., Lubitz K., Wersing W.** Piezoelectricity. Evolution and Future of a Technology. Springer, 2008. 581 p.
4. **Колесников В.И., Яковлев В.Б., Бардушкин В.В., Лавров И.В., Сычев А.П., Яковлева Е.Н.** О методе анализа распределений локальных электрических полей в композиционном материале // Доклады Академии наук. 2016. Т. 467. № 3. С. 275–279.
5. **Яковлев В.Б., Бардушкин В.В., Лавров И.В., Яковлева Е.Н.** Моделирование диэлектрических свойств поликристаллов и композитов // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2013. № 1. С. 58–65.
6. **Колесников В.И., Яковлев В.Б., Бардушкин В.В., Лавров И.В., Сычев А.П., Яковлева Е.Н.** Об объединении методов оценки эффективных диэлектрических характеристик гетерогенных сред на основе обобщенного сингулярного приближения // Доклады Российской Академии наук, 2013.
7. **Stroud D.** Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. No 8. P. 3368–3373.
8. **Шермергор Т.Д.** Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. 399 с.

РАЗРАБОТКА ОРС-МОДЕЛИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ УРОВНЯ 65 нм

Реализация технологии 65 нм требует применения агрессивных техник повышения разрешающей способности, в число которых входит коррекция оптической близости на основе моделей – МВОРС. Ключевым фактором, определяющим успех ОРС-решения, является моделирование. В статье приведены основы моделирования, проведен анализ факторов, оказывающих влияние на точность модели, продемонстрированы результаты калибровки модели для технологии уровня 65 нм. Особое внимание уделено задаче выбора данных для калибровки.

Ключевые слова: фотолитография, коррекция, моделирование, калибровка

Сведения об авторах:

Колобов Антон Владиславович; Московский физико-технический институт (Государственный университет), 141701 Россия, г. Долгопрудный, Институтский переулок д. 9; Научно-исследовательский институт молекулярной электроники (АО "НИИМЭ"), Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12с1; akolobov@mikron.ru
 Иванов Владимир Викторович; Научно-исследовательский институт молекулярной электроники (АО "НИИМЭ"), Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12с1; vlaivanov@mikron.ru
 Кузовков Алексей Валерьевич; Научно-исследовательский институт молекулярной электроники (АО "НИИМЭ"), Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12с1; akuzovkov@mikron.ru
 Арилин Роман Александрович; Научно-исследовательский институт молекулярной электроники (АО "НИИМЭ"), Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12с1; rarilin@mikron.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ УМЕНЬШЕНИЯ ДЕГРАДАЦИИ LOW-K ДИЭЛЕКТРИКА ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРА НА СТЕНКИ ПОР

В данной работе изучается защита пористых low-k диэлектриков от деградации при травлении в плазме за счет пассивации стенок пор полимером. В процессе изучения были проверены три полимера PMMA, PS-pro (полистирол) и PDM. Пассивация пор PDM значительно улучшает химическую стабильность материала к 0,5%-ному раствору HF. После травления, толщина поврежденного слоя существенно уменьшается с увеличением концентрации полимера, особенно в ССР-камере. Адсорбция влаги, однако, уменьшается незначительно, что ведет к росту диэлектрической постоянной.

Ключевые слова: low-k диэлектрик, полимер, пассивация пор, металлизация, TCP и ССР-разряд

Сведения об авторах:

Резванов Аскар Анварович, Московский Физико-технический институт (Государственный университет), 141701 Россия, г. Долгопрудный, Институтский переулок д. 9; Акционерное общество "Научно-исследовательский институт Молекулярной Электроники" 124460 Россия, Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд 12/1. arezvanov@mikron.ru
 Липинг Чанг, к.т.н., Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Бельгия, Лёвен, Kapeldreef 75. Liping.Zhang@imec.be
 Жан-Франсуа де Марнефф, к.т.н., Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Бельгия, Лёвен, Kapeldreef 75. Jean-Francois.deMarneffe@imec.be
 Криштаб Михаил Борисович, к.т.н., Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Бельгия, Лёвен, Kapeldreef 75. Mikhail.krishtab@imec.be
 Найджел Хакер, SBA Materials Inc, CA 95131, США, Сан-Хосе, Bering drive 2186. nigelhacker@sbamaterials.com
 Лин Чанг, SBA Materials Inc, CA 95131, США, Сан-Хосе, Bering drive 2186. linzhang@sbamaterials.com
 Бакланов Михаил Родионович, д.х.н., профессор, Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Бельгия, Лёвен, Kapeldreef. baklanov@hotmail.com

ТВЕРДОФАЗНЫЙ ТРИММИНГ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУР КРЕМНИЕВОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Представлены основные технологические преимущества и недостатки тримминга кремниевых структур с помощью проведения твердофазных реакций (ТФР) на их поверхности. Рассчитывается коэффициент тримминга и описываются возможности использования сопутствующих эффектов в объеме кремния при росте пленки новой фазы на его поверхности. Описаны экспериментально достигнутые результаты тримминга Si-плавников FinFET-структур, сформированных в технологии с топологической нормой 90 нм. Отмечается, что с помощью ТФР-тримминга удаётся воспроизводимо уменьшить толщину Fin-элементов с 90 до 30 нм.

Ключевые слова: твердофазный тримминг, твердофазная реакция, Si-плавники

DEVELOPING OF OPC MODEL FOR 65 nm TECHNOLOGY LEVEL

Implementation of 65 nm technology requires using complex RET (Resolution Enhancement Technologies). One of these technologies is MBOPC (Model-Based Optical Proximity Correction). Main factor, that defines success of OPC solution, is modeling. The article describes the basics of modeling, analysis of main factors affect the precision of model. Also there are results of 65 nm model calibration. Particular attention is paid to data selection for calibration.

Keywords: photolithography, correction, modeling, calibration

Data of authors:

Kolobov Anton Vladislavovich; Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 141701 Russia, Dolgoprudny, Institutskiy per., 9; "Molecular electronics research institute", Stock Company 124460 Russia, Moscow, Zelenograd, 1-y Zapadny Proezd 12/1. akolobov@mikron.ru
 Ivanov Vladimir Viktorovich; "Molecular electronics research institute", Stock Company 124460 Russia, Moscow, Zelenograd, 1-y Zapadny Proezd 12/1. vlaivanov@mikron.ru
 Kuzovkov Alexey Valeryevich; "Molecular electronics research institute", Stock Company, 124460 Russia, Moscow, Zelenograd, 1-y Zapadny Proezd 12/1. akuzovkov@mikron.ru
 Arilin Roman Alexandrovich; "Molecular electronics research institute", Stock Company, 124460 Russia, Moscow, Zelenograd, 1-y Zapadny Proezd 12/1 rarilin@mikron.ru

INVESTIGATION OF REDUCING LOW-K DIELECTRIC PLASMA DAMAGE BY THE PROTECTIVE POLYMER SELECTIVE DEPOSITION ON THE PORE WALLS

Polymer grafting of pore sidewalls is studied as a protecting agent against processing damage. PMMA, PS-pro and a tailored polymer PDM are considered as potential candidates. Using grafted PDM, the porous low-k chemical stability, in 0.5% diluted HF, is significantly improved. Concerning plasma damage, methyl depletion is also significantly decreased, mainly in CCP discharge showing high polymerizing character. Moisture uptake is, however, not improved, leading to significant drift in the dielectric constant.

Keywords: low-k dielectric, polymer, pore passivation, metallization, TCP and CCP chamber

Data of authors:

Rezvanov Askar, PhD, Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 141701 Russia, Dolgoprudny, Institutskiy per., 9. Stock Company "Molecular Electronics Research Institute" "MERI", SC 124460 Russia, Moscow, Zelenograd, 1-y Zapadny Proezd 12/1. arezvanov@mikron.ru.
 Liping Zhang, PhD, Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Belgium, Leuven, Kapeldreef 75. Liping.Zhang@imec.be.
 Marneff Jean-Francois de, PhD, Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Belgium, Leuven, Kapeldreef 75. Jean-Francois.deMarneffe@imec.be.
 Krishtab Mikhail, PhD, Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Belgium, Leuven, Kapeldreef 75. Mikhail.krishtab@imec.be.
 Hacker Nigel, SBA Materials Inc, CA 95131, USA, Sam-Jose, Bering drive 2186. nigelhacker@sbamaterials.com.
 Lin Zhang, SBA Materials Inc, CA 95131, USA, Sam-Jose, Bering drive 2186. linzhang@sbamaterials.com.
 Baklanov Mikhail R., Doctor of Science, professor, Interuniversity Microelectronics Centre, Imec vzw, B-3001 Belgium, Leuven, Kapeldreef 75. m_baklanov@hotmail.com

SOLID-PHASE TRIMMING TO FORM STRUCTURES OF SILICON MICROELECTRONICS

Presented the main technological advantages and disadvantages of trimming silicon structures by using the solid-phase reactions (SPR) on their surface. Calculated constant of trimming and described the possibility of using accompanying effects in volume of silicon during the growth of new phase film on its surface. Described experimentally achieved results of trimming Si Fin structures formed in technology with 90 nm topological norm. Noted, that using SPR trimming is possible to reduce thickness of the Fin elements from 90 to 30 nm reproducibly.

Keywords: solid-phase trimming, solid-phase reaction, silicon Fin structure

Сведения об авторах:

Четвериков Владимир Алексеевич; Московский физико-технический институт (Государственный университет), 141700, Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9; Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", 124460, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12/1; vchetverikov@mikron.ru
Итальянцев Александр Георгиевич; д.ф.-м.н.; профессор; Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", 124460, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12/1; aitalyantsev@mikron.ru
Баранов Глеб Владимирович; Московский физико-технический институт (Государственный университет), 141700, Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9; Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", 124460, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12/1; gbaranov@mikron.ru

АНИЗОТРОПИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Рассмотрена связь анизотропии поверхностной энергии монокристаллов с кристаллической структурой. Основываясь на экспериментальных исследованиях и теоретических расчетах показано, что модель координационного плавления кристаллов однозначно связывает физико-химические свойства поверхности монокристаллов с их кристаллической структурой.

Ключевые слова: кристаллическая структура, поверхностная энергия, модель координационного плавления кристаллов

Сведения об авторах:

Бокарев Валерий Павлович, к.х.н., Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", РФ, 124460, г. Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12, стр. 1; vbokarev@mikron.ru
Красников Геннадий Яковлевич; д. т. н., академик РАН, Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", 124460, РФ, Москва, г. Зеленоград, 1-й Западный проезд, дом 12, стр. 1, krasnikov@mikron.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ И ЗАРЯДА В ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ

В настоящее время планарные электрохимические микросистемы очень перспективны для построения современных датчиков движения и датчиков давления. Планарные микроэлектронные технологии успешно используются для создания электрохимических преобразователей параметров движения. Такие преобразователи характеризуются высокой чувствительностью к механическому воздействию за счет высокого коэффициента преобразования сигнала в электрический ток на уровне физических принципов преобразования. В данной работе мы исследуем планарную электрохимическую микросистему, которая регистрирует механический сигнал. Мы разработали математическую модель планарного электрохимического преобразователя, поставили корректные граничные условия на электродах и смоделировали процессы переноса массы и заряда в планарном электрохимическом преобразователе с различными геометрическими параметрами. Полученные результаты могут быть использованы в производстве электрохимических микропреобразователей для оптимизации параметров устройств.

Ключевые слова: планарные электрохимические системы, микроэлектронные технологии, электрохимический преобразователь, передаточная функция, перенос массы и заряда, уравнение Навье-Стокса, уравнение конвективной диффузии, молекулярно-электронный перенос

Сведения об авторах:

Жевненко Дмитрий Алексеевич, ООО "Сейсмотроника"; Московский физико-технический институт. 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9; АО "НИИ молекулярной электроники"; dmitryzhev@yandex.ru
Вергелес Сергей Сергеевич, к.ф.-м.н., Московский физико-технический институт; Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН; vergeles@gmail.com
Криштоп Татьяна Викторовна, к.ф.-м.н., Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН. 125009, Москва, ул. Моховая, 11 к. 7; tatiana.krishtop@gmail.com
Терешонок Дмитрий Викторович, к.ф.-м.н., Московский физико-технический институт, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9; Объединенный институт высоких температур РАН; tereshonokd@gmail.com
Горнев Евгений Сергеевич, д.т.н., АО "НИИ молекулярной электроники" 124460, г. Зеленоград, Западный 1-й пр., д. 12/1; egornev@mikron.ru
Криштоп Владимир Григорьевич, к.ф.-м.н., Институт проблем технологии микроэлектроники материалов РАН, 142432 Российская Федерация, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, Институтский проспект, д. 8. ООО "Сейсмотроника"; vkgvkg@mail.ru

Data of authors:

Chetverikov Vladimir A. Moscow Institute of physics and technology (State university), 141700, 9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia; Molecular Electronic Research Institute, SC 124460 12/1 1st Zapadny proezd, Zelenograd, Moscow, Russia vchetverikov@mikron.ru
Italyantsev Alexander G.; Doctor of Science; professor; Molecular Electronic Research Institute, SC 124460 12/1 1st Zapadny proezd, Zelenograd, Moscow, Russia; aitalyantsev@mikron.ru
Baranov Gleb V.; Moscow Institute of physics and technology (State university), 141700, 9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia; Molecular Electronic Research Institute, SC 124460 12/1 1st Zapadny proezd, Zelenograd, Moscow, Russia; gbaranov@mikron.ru

THE ANISOTROPY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE SINGLE-CRYSTAL SURFACES

Correlation between the anisotropy of the surface energy and structure of crystals were studied. Based on experimental studies and theoretical calculations it has been shown that the coordination model of melting crystals unambiguously relates the physico-chemical surface properties of single crystals with their crystal structure.

Keywords: crystal structure, surface energy, coordination model of melting crystals

Data of authors:

Bokarev Valery Pavlovich. Ph.d., "Molecular Electronics Research Institute", Stock Company 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, 12/1. vbokarev@mikron.ru
Krasnikov Gennady Yakovlevich, Dr.Sci., RAS academician, Molecular Electronic Research Institute, Stock Company 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, 12/1, gkrasnikov@mikron.ru

MASS AND CHARGE TRANSFER MODELING IN PLANAR ELECTROCHEMICAL TRANSDUCERS

Planar electrochemical systems are very perspective to build modern motion and pressure sensors. Planar microelectronic technology is successfully used for electrochemical transducer of motion parameters. These systems are characterized by an exceptionally high sensitivity towards mechanic exposure due to high rate of conversion of the mechanic signal to electric current. In this work, we have developed a mathematical model of this planar electrochemical system, which detects the mechanical signals. We simulate the processes of mass and charge transfer in planar electrochemical transducer and calculated its transfer function with different geometrical parameters of the system.

Keywords: planar electrochemical systems, microelectronic technology, electrochemical transducer, transfer functions, mass and charge transfer, Navier-Stokes equation, convection-diffusion equation, computational model

Data of authors:

Zhevnenko Dmitry A., Seismotronics LLC, Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russian Federation Molecular Electronics Research Institute, Stock Company; dmitryzhev@yandex.ru
Vergeles Sergey S., Ph.D., Landau Institute for Theoretical Physics; Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Moscow Institute of Physics and Technology (State University); 9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russian Federation; vergeles@gmail.com
Krishtop Tatiana V., Ph.D., Kotel'nikov Institute of Radio-Engineering and Electronics of RAS. Mokhovaya 11-7, Moscow, 125009, Russia; tatiana.krishtop@gmail.com
Tereshonok Dmitry V., Ph.D., Joint Institute for High Temperatures of the RAS; tereshonokd@gmail.com
Gornev Evgeny S., Dr.Sci., Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Molecular Electronics Research Institute, Stock Company, 1st Zapadny proezd 12/1, Zelenograd, Moscow, 124460, Russian Federation, egornev@mikron.ru
Krishtop V.G., Ph.D., Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS. 6, Academician Ossipyan str, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia; Seismotronics LLC, 3 Dolgoprudnenskoye shosse, Moscow, Russia, 141700. vkgvkg@mail.ru

АСИНХРОННЫЙ КЛЕТочный АВТОМАТ, МОДЕЛИРУЮЩИЙ АБСТРАКТНУЮ БИМОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕАКЦИЮ НА СФЕРЕ

Предлагается новый табличный способ задания локальной функции перехода для клеточного автомата, работающего в парно-асинхронном режиме. Функция перехода является синтезом блочной функции комбинацией блочного автомата и алгоритма параллельных подстановок. Данный формализм исследовался для частного случая, интерпретируемого как бимолекулярная реакция, происходящая на поверхности сферы. Выявлены эффекты триггерности и самоорганизации в кластерные образования. Проведено сравнение для крупной и мелкой сеток, для разных типов сеток: "фуллерен" (C60 и C540) и "кубированная сфера" (ребра 50 и 200).

Ключевые слова: клеточный автомат, гетерофазная реакция, сфера, замощение, нелинейная динамика, бифуркация, гексагональная сетка, фуллерен, кластеризация, самоорганизация

Сведения об авторах:

Горнев Евгений Сергеевич, д.т.н., профессор, Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", Москва, 124460, Зеленоград, 1 Западный проезд, д. 12, стр.1; egornew@micron.ru

Матюшкин Игорь Валерьевич, к.ф.-м.н., Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", Москва, 124460, Зеленоград, 1 Западный проезд, д. 12, стр.1; Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498, Зеленоград, площадь Шокина, дом 1; imatyushkin@micron.ru

Вильданов Руслан Раилевич, Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", Москва, 124460, Зеленоград, 1 Западный проезд, д. 12, стр.1; rvildanov@micron.ru

Коробов Сергей Владимирович, Акционерное общество "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", Москва, 124460, Зеленоград, 1 Западный проезд, д. 12, стр.1; skorobov@micron.ru

МОДЕЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

Представлена модель численного решения задачи поляризации сегнетокерамики на основе использования операторов концентрации полей в матричных композициях и поликристаллах. Исследованы зависимости локальных полей напряженности электрического поля от ориентации кристаллитов сегнетоэлектрической фазы (для титаната бария). Проведено моделирование кривой поляризации для изотропной текстуры керамики.

Ключевые слова: сегнетокерамика, поляризация, поликристаллы, операторы концентрации электрического поля, моделирование

Сведения об авторах

Красников Геннадий Яковлевич, д.т.н., академик РАН, АО "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", 124460, Россия, Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д.12/1, gkrasnikov@micron.ru;

Бардушкин Владимир Валентинович, д.ф.-м.н., Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1, bardushkin@mail.ru;

Румянцева Елизавета Николаевна, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1,

Яковлев Виктор Борисович, д.ф.-м.н., профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1, yakovlev@miee.ru

ASYNCHRONOUS CELLULAR AUTOMATON MODELING ABSTRACT BIMOLECULAR REACTION ON A SPHERE

A new table approach of cellular automata local transition function representation is proposed. This cellular automata model is working in asynchronous mode and based on the synthesis of block approach and parallel substitution algorithm. This formal approach has been studied in a particular case, which is interpreted as a biomolecular reaction at the surface of a sphere. The effects of trigger and self-organization into the clusters have been revealed. The next grids have been compared: large and small; fullerene and "cubited sphere" types (edges of 50 and 200).

Keywords: cellular automaton, heterogeneous reaction, sphere, tiling, nonlinear dynamics, bifurcation, hexagonal mesh, fullerene, clustering, self-organizing.

Data of authors:

Gornev Evgeny Sergeevich, Dr. of Science, professor, "Molecular electronics research institute" Stock Company, 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, 12/1; egornew@micron.ru

Matyushkin Igor Valeryevich, Dr.ph., "Molecular electronics research institute" Stock Company, 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, 12/1.; National Research university – Moscow Institute of Electronic Technic, Bld/1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498; imatyushkin@micron.ru

Vildanov Ruslan Railevich, "Molecular electronics research institute" Stock Company, 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, 12/1; rvildanov@micron.ru

Korobov Sergey Vladimirovich, "Molecular electronics research institute" Stock Company, 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, 12/1; skorobov@micron.ru

MODEL OF FERROELECTRIC CERAMICS POLARIZATION BASED ON CONCEPTS OF HETEROGENEOUS MEDIA

The model of numerical solution of the problem of ferroelectric polarization based on the use of operators of field concentration in matrix composites and polycrystals is presented. Dependences of local electric field on the orientation of the crystallites of ferroelectric phase (barium titanate) are studied. The simulation of polarization curve for the isotropic texture of ferroelectric ceramics is conducted.

Keywords: ferroelectric ceramic, polarization, polycrystals, operators of the concentration of the electric field, modeling

Data of authors:

Krasnikov Gennadij Yakovlevich, Doctor of Engineering Sciences, Molecular Electronic Research Institute, Stock Company; d. 12/1, 1-y Zapadnij proezd, Zelenograd, Moscow, Russian Federation, 124460; gkrasnikov@micron.ru;

Bardushkin Vladimir Valentinovich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498, bardushkin@mail.ru;

Rumyantseva Elizaveta Nikolaevna, National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498,

Yakovlev Viktor Borisovich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498, yakovlev@miee.ru