TAHO- & MIRPOGICIEMHAA

№ 6(143) 💠 2012

Издается с 1999 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России и в систему Российского индекса научного цитирования

Главный редактор Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора Лучинин В. В.

Редакционный совет:

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

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский Р. А. Антонов Б. И. Арсентьева И. П. Астахов М. В. Быков В. А. Горнев Е. С Градецкий В. Г. Гурович Б. А. Кальнов В. А. Карякин А. А. Колобов Ю. Р. Кузин А. Ю. Мокров Е. А. Норенков И. П. Панич А. Е. Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Путилов А. В. Пятышев Е. Н. Сухопаров А. И. Телец В. А. Тимошенков С. П. Тодуа П. А. Шубарев В. А. Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция: Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учредитель:

учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ	
МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ	
Саханский С. П. Модель управления формой при выращивании монокристаллов германия	2
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ	
Ковалевский А. А., Цыбульский В. В., Власукова Л. А., Строгова А. С., Лученок А. Р., Шевченок А. А. Наноразмерный дисилицид титана: синтез, структура, свойства. Часть 2	6
пористых оксидных пленок на алюминии	11
Фетисов Л. Ю. Резонансный магнитоэлектрический эффект в композитной структуре кварц — ферромагнетик	14
Еремкин В. В., Галий И. В., Нагаенко А. В., Панич А. А., Смотраков В. Г., Филиппов С. Е., Шилкина Л. А. Низкотемпературное спекание пьезокерамики ЦТС, предназначенной для монолитных многослойных актюаторов Ткачева А. А. Плазменное травление GaN и его твердых растворов: достижения и перспективы	17 21
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ	
Годовицын И. В., Амеличев В. В., Панков В. В., Сауров А. Н. Миниатюрный тензорезистивный преобразователь давления с высокой чувствительностью Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А., Несмелов С. Н.,	26
дзядух С. М. Фотоприемники и фотоприемные устроиства для спектрального диапазона 0,191,1 мкм на фотодиодах из кремния и твердых растворов InGaN	30
Итальянцев А. Г., Шульга Ю. В., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В. Датчик постоянного магнитного поля на основе пьезоэлектрического преобразователя и многовиткового контура с током	41 46
Contents	22

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайтах журнала (http://novtex.ru/nmst/, http://www.microsystems.ru) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2010 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА: по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес аля переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2012

Моделирование и конструирование МНСТ

УДК 004.7

С. П. Саханский, д-р техн. наук, проф., e-mail: sahanskiy@yandex.ru, Сибирский государственный аэрокосмический университет, Красноярск

МОДЕЛЬ УПРАВЛЕНИЯ ФОРМОЙ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

Поступила в редакцию 02.03.2012

Предложена модель формирования задания температуры на установке выращивания монокристаллов германия по способу Чохральского, которая позволяет вести управление формой выращиваемых кристаллов на участках прямого и обратного конуса.

Ключевые слова: модель, форма, выращивание, монокристалл, германий

Методы вытягивания монокристаллов из расплава по способу Чохральского берут начало от работ R. Nacen, S. Kyrohulos и J. Czochralski. Основа этих методов состоит в том, что небольшую монокристаллическую затравку вводят неглубоко в расплав и затем ее медленно вытягивают из расплава, управляя температурой расплава и скоростью вытягивания монокристалла. В процессе вытягивания форма прямого конуса кристалла, его цилиндрической части и обратного конуса, а также процесс последующего медленного отжига кристалла (снижения температуры после отрыва кристалла от расплава) программируется системой управления за счет программного изменения скорости вытягивания и температуры кристалла. Процесс вытягивания монокристаллов германия из расплава требует соблюдения целого ряда условий, которые обеспечивают получение качественного материала заданной геометрии. Изменения скорости вытягивания монокристалла, степени охлаждения и температуры расплава влияют на заданную геометрию кристалла и во многом определяют число дефектов кристаллической решетки [1-2]. Поэтому для выращивания совершенных марок монокристаллов германия используют автоматизированные системы управления с контролем и управлением в процессе роста

температурой, скоростью и текущим диаметром монокристалла.

Система управления выращиванием монокристаллов германия, основанная на оптическом способе определения текущего диаметра кристалла, представлена на рис. 1. Под управлением системы управления в камере осуществляется выращивание монокристалла диаметром d, со скоростями вытягивания V_3 и вращения кристалла (затравки) W_3 , при этом расплавленный металл, находящийся в тигле с внутренним диаметром D, вращается с угловой скоростью $W_{\rm T}$. Управление от ЭВМ скоростями вытягивания кристалла V_3 , вращения кристалла W_3 , вращения тигля $W_{\rm T}$ осуществляется через соответ-



Рис. 1. Система управления выращиванием монокристаллов германия:

1 — привод вращения затравки; 2 — привод перемещения затравки; 3 — оптическая система; 4 — преобразователь изображения мениска; 5 — датчик температуры; 6 — регулятор температуры; 7 — ЭВМ; 8 — привод вращения тигля; 9 — шаговый двигатель; 10 — блок управления шаговым двигателем; 11 — датчик перемещения затравки; 12 — камера; 13 — слиток; 14 — расплав металла; 15 — тигель; 16 — нагреватель; 17 — пирометр для измерения осевого градиента в твердом кристалле; 18 — цифровой вычислитель осевого градиента

ствующие приводы. Управление температурой расплава происходит на основе выдачи задания температуры Т₃ от ЭВМ на регулятор температуры. В качестве датчика обратной связи по температуре используется радиационный пирометр, направленный на боковую поверхность графитового нагревателя. Информация о выращиваемом диаметре кристалла поступает с оптической системы на преобразователь, на основе чего в системе определяется текущее положении яркостного ореола мениска кристалла и происходит вычисление сигнала управления, пропорционального отклонению диаметра выращиваемого кристалла от заданного по программе. Линейный осевой градиент в твердой части выращиваемого кристалла вычисляется методом непрерывного измерения области выращиваемого кристалла дополнительным пирометром, на расстоянии 1...2 см от фронта кристаллизации кристалла.

Программное задание закона изменения температуры T в системах управления выращиванием германия задается за счет ввода в систему управления программы изменения температуры на всех участках выращивания. После выращивания первых образцов заданной марки кристалла введенный программный закон изменения температуры корректируется на основе анализа предыдущих записей, что является трудоемким процессом.

Ниже приводятся математические выражения для формирования программного задания температуры *T*, которые позволяют автоматизировать данный процесс.

Модель управления температурой (рис. 2) при выращивании кристаллов можно представить в виде выражения

$$T(x) = F(Z, Y, V_{3\Pi}(x), L(x), x),$$
(1)

где T(x) — средняя температура расплава в зоне фронта кристаллизации; $V_{3\Pi}(x)$ — программное зада-



ние скорости вытягивания кристалла; x — координата перемещения вдоль оси кристалла; L(x) — линейный осевой градиент в твердом кристалле; Z — вектор геометрии выращиваемого кристалла; Y — вектор теплофизических параметров материала.

Если приравнять вес массы столбика расплава силам поверхностного натяжения, действующим по окружности, и учесть выражение высоты столбика расплава через уравнение теплового баланса на фронте кристаллизации, то можно получить зависимость [2] диаметра кристалла d от скорости вытягивания V_3 и температуры расплава T в виде выражения

$$d = C_t \frac{[L - C_V V_3]}{[T - T_K]},$$
 (2)

где $C_V = \rho_{\mathbb{X}} \frac{E}{\lambda_{\text{тв}}}$; $C_t = 4 \frac{\sigma \lambda_{\text{тв}}}{\rho_{\mathbb{X}} \lambda_{\mathbb{X}} g}$; V_3 — скорость вытя-

гивания кристалла; $T_{\rm K}$ — температура кристаллизации материала; T — средняя температура расплава в зоне фронта кристаллизации; L — линейный осевой градиент в твердом кристалле; E — удельная теплота плавления материала; $\lambda_{\rm ж}$ — коэффициент теплопроводности расплава; $\lambda_{\rm TB}$ — коэффициент теплопроводности кристалла; g — ускорение свободного падения; σ — поверхностное натяжение расплава; $\rho_{\rm ж}$ — удельная плотность жидкого материала; d — диаметр выращиваемого кристалла.

Для задания средней температуры расплава выражение (2) можно представить в виде выражения

$$T(x) = T_{\rm K} + C_t \frac{[L - C_V V_{3\Pi}(x)]}{d_3(x)},$$
 (3)

где $d_3(x)$ — программное задание выращиваемого диаметра кристалла; $V_{3\Pi}(x)$ — программное задание скорости вытягивания кристалла; x — координата перемещения кристалла.

Процесс управления основными параметрами выращивания монокристалла германия приведен на рис. 3. Форма выращиваемого кристалла на рисунке имеет вид косинусоидальных непрерывных линий на участках прямого и обратного конуса. Косинусоидальный закон для непрерывного вычисления управляющим контроллером задается в виде цепной дроби Якоби [3] обычной точности по выражению

$$\cos(x) = \left[K1 + \frac{K2}{(\pi/2 - x)^2 + K3 + \frac{K4}{(\pi/2 - x)^2 + K5}} \right],$$

где K1 = 6,63550098; K2 = -729,384055; K3 = 52,9056381; K4 = 1212,885446; K5 = 15,8503569.

3



Рис. 3. Здание параметров процесса выращивания монокристаллов германия:

 d_3 — задание диаметра выращиваемого монокристалла; T — программное задание закона изменения температуры; L — задание осевого градиента; x — перемещение кристалла; x_1 — координата завершения формирования прямого конуса кристалла; x_2 — координата завершения формирования цлиндрической части кристалла; x_3 — координата завершения формирования цлиндричевания обратного конуса кристалла; $V_{3\Pi}$ — программное задание закона изменения скорости вытягивания

Используя линейную аппроксимацию параметров на остальных участках выращивания кристалла, можно получить выражения для вычисления программы управления температурой на всех участках с учетом линейного закона задания осевого градиента на основе его измерения на установке по результатам вытягивания предыдущего кристалла.

Выражения по заданию диаметра $d_3(x)$ и температуры T(x) на прямом конусе кристалла примут вид

$$d_{3}(x) = d_{0} + \frac{(d_{1} - d_{0})}{2} - \left(\frac{d_{1} - d_{0}}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{x_{1}}x\right);$$

$$T_{3\Pi}(x) = T_{K} + C_{t} \frac{[L_{0} - C_{V}V_{3\Pi}(x)]}{\left[d_{0} + \frac{(d_{1} - d_{0})}{2} - \left(\frac{d_{1} - d_{0}}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{x_{1}}x\right)\right]},$$

где x_1 — координата завершения формирования прямого конуса кристалла; L_0 — осевой градиент в кристалле на конусной части; d_0 — диаметр вытягиваемой шейки кристалла; d_1 — диаметр цилиндрической части кристалла.

Выражения по заданию диаметра $d_3(x)$ кристалла и температуры T(x) на цилиндрической части кристалла имеют вид

$$d_{3}(x) = d_{1};$$

$$T(x) = T_{K} + C_{t} \frac{\left[L_{0} + [x - x_{1}]\frac{(L_{1} - L_{0})}{(x_{2} - x_{1})} - C_{V}V_{3\Pi}(x)\right]}{d_{1}}$$

где x₂ — координата завершения формирования цилиндрической части кристалла; L₁ — осевой градиент в кристалле в конце цилиндрической части.

Выражения заданию диаметра $d_3(x)$ кристалла и температуры T(x) на обратном конусе примут следующий вид:

$$d_{3}(x) =$$

$$= d_{0} + \frac{(d_{1} - d_{0})}{2} + \left(\frac{d_{1} - d_{0}}{2}\right) \cos\left[\frac{\pi}{x_{3} - x_{2}}(x - x_{2})\right];$$

$$T_{3\Pi}(x) = T_{\kappa} +$$

$$+ C_{t} \frac{[L_{1} - C_{V}V_{3\Pi}(x)]}{\left[d_{0} + \frac{(d_{1} - d_{0})}{2} + \left(\frac{d_{1} - d_{0}}{2}\right) \cos\left[\frac{\pi}{x_{3} - x_{2}}(x - x_{2})\right]\right]},$$

где x_3 — координата завершения формирования обратного конуса кристалла.



Рис. 4. Задание диаметра кристалла германия при $x_1 = 50$ мм; $x_2 = 210$ мм; $x_3 = 260$ мм; $d_0 = 0,5$ см



Рис. 5. Задание скорости вытягивания германия при $d_0 = 0,5$ см; $x_1 = 50$ мм; $x_2 = 210$ мм; $x_3 = 260$ мм





Моделирование температуры выращиваемых кристаллов германия разных диаметров на основе приведенной модели и теплофизических постоянных материала [4] приведено на рис. 4—7. Особо выделен участок моделирования на рис. 7 при выращивании прямого конуса монокристалла, из которого видна плавность сопряжения начальной и завершающей стадии выращивания прямого конуса. Аналогично изменяется форма выращивания обратного конуса кристалла.

Условие плавного изменения формы выращиваемых кристаллов на данных участках необходимо для обеспечения монокристаллического непрерывного роста монокристаллов германия больших диаметров (более 150 мм) с обеспечением в готовом кристалле минимума дислокаций и отсутствия малоугловых границ.

Моделирование программы задания температуры при выращивании монокристаллов значительно сокращает цикл изготовления готовой продукции.



Предложена математическая модель формирования задания температуры на установке выращивания монокристаллов германия, которая позволяет автоматизировать процесс ввода программного задания температуры в систему управления установкой перед выращиванием монокристалла и плавно управлять формой прямого и обратного конуса кристалла, что сокращает цикл получения качественной продукции.

Список литературы

1. Саханский С. П. Управление температурой нагревателя на установке выращивания монокристаллов германия // Мехатроника, автоматизация, управление. 2008. № 1. С. 42—46.

2. Саханский С. П. Управление процессом выращивания монокристаллов германия. Красноярск: Изд. Сиб. гос. аэрокосмич. ун-та, 2008. 104 с.

3. Благовещенский Ю. В., Тестер П. С. Вычисление элементарных функций на ЭВМ. Киев.: Техніка. 1977. 207 с.

4. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. Физические величины: Справочник / Под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мелихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ая книга

И. И. Абрамов.

Лекции по моделированию элементов интегральных схем микроэлектроники. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 2012. 116 с.

В учебном пособии дан единый взгляд на построение моделей элементов кремниевых интегральных схем (ИС) микроэлектроники на основе фундаментальной системы уравнений физики полупроводниковых приборов. Приведены классификация моделей и подходы к их синтезу. Описаны основные используемые на практике модели и рассмотрены методы идентификации их параметров. Приведены сведения о программном обеспечении моделирования элементов и фрагментов ИС, а также дана его классификация. Курс лекций по данному предмету читается автором в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники, начиная с 1994 г., и отражает его опыт работы в этой области с 1975 г. При этом в лекции был включен лишь "золотой фонд" дисциплины. Пособие предназначается для студентов старших курсов соответствующих специальностей и может быть полезно аспирантам, магистрантам и инженерам, использующим модели ИС в своих исследованиях.

С книгой можно ознакомиться и заказать, обратившись на сайт https://www.ljubljuknigi.ru/

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 544.463:546.28

А. А. Ковалевский¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., В. В. Цыбульский², зав. лаб., Л. А. Власукова³, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб., А. С. Строгова¹, мл. науч. сотр., А. Р. Лученок⁴, вед. науч. сотр., А. А. Шевченок⁴, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. ¹ Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", г. Минск, Беларусь, е-mail: a_kovalevsky@mail.ru ² НТЦ "Белмикроанализ", ф-ла "Белмикросистемы" ОАО "Интеграл", г. Минск, Беларусь, ³ НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Савченко, БГУ, г. Минск, Беларусь, ⁴ ГНУ "Институт порошковой металлургии", г. Минск, Беларусь

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИСИЛИЦИД ТИТАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА. ЧАСТЬ 2*

Поступила в редакцию 29.11.2011

Предложен и реализован эффективный способ создания дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами, который апробирован как фотокатализатор в реакции разложения воды до водорода и кислорода.

Рассмотрен механизм разложения воды через образование промежуточного наноструктурированного катализатора $TiSiO_4$.

Ключевые слова: вода, водород, дисилицид титана, коэффициент поглощения, удельное электрическое со-противление, ширина запрещенной зоны

Введение

Твердый раствор дисилицида титана (TiSi₂) с полупроводниковыми свойствами является весьма привлекательным материалом для применения в солнечной энергетике при разложении воды в качестве фотокатализатора ввиду более высокой ширины запрещенной зоны по сравнению с дисилицидом титана с проводниковыми свойствами [1—6].

Однако экспериментально не удается достичь предсказуемых теорией скоростей разложения воды.

Это связано, в первую очередь, с несовершенством структуры полупроводникового дисилицида титана [2, 7].

Качество твердого раствора, как и эффективность реакции разложения воды, определяются шириной запрещенной зоны и возбуждением электрона при адсорбции света с энергией $\hbar v$ (\hbar — постоянная Планка, v — скорость электрона), равной или больше энергии запрещенной зоны полупроводни-ка, и возможные пути распределения электронов и дырок. В силу этого исследование разложения воды на твердом растворе дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами как на фотокатализаторе приобретает большую актуальность.

Эффективное фотохимическое разложение воды солнечным светом возможно только на основе фотокаталитических процессов [2—6]. Фотокатализ это явление индуцирования химических превращений при действии света на системы, содержащие химические соединения — компоненты реакции и вещества, называемые фотокатализаторами. Они инициируют при поглощении света химические превращения компонентов реакции, многократно вступая с ними в химические взаимодействия и регенерируя свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

В настоящей работе приводятся результаты исследования закономерностей разложения воды на дисилициде титана с полупроводниковыми свойствами, полученного в результате комбинирования механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методика эксперимента

Для измерения оптических спектров поглощения и отражения использовался двухлучевой спектроанализатор, собранный на базе монохроматора MBP-23 и интегрирующей оптической сферы в диапазоне длин волн 200...1200 нм.

Для измерений готовили образцы из твердого раствора дисилицида титана последовательным прессованием образцов цилиндрической и прямоугольной формы, вырезанием из них параллельных пластин, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщины 250...500 мкм.

В качестве источника света использовали естественное солнечное излучение и эквивалентное излучение галогеновых ламп с широким диапазоном спектра излучения в видимой области света — 286...800 нм — основной диапазон 380...780 нм.

Коэффициент поглощения оценивали по результату пропускания света через образец. Образец

^{*} Часть 1 данной статьи опубликована в № 5, 2012 г.

освещался излучением в видимой области света в диапазоне 286...800 нм как от естественного солнечного излучения, так и от управляемого излучения галогеновых ламп с фильтром, не пропускающим УФ излучение. В этом случае поглощение света происходит тогда, когда энергия света совпадает с разницей разрешенных электронных уровней энергии в дисилициде титана.

По спектрам поглощения света устанавливали ширину запрещенной энергетической зоны экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс.

Удельное электрическое сопротивление композита определяли на структурах Au/TiSi₂/Au четырех- и шестизондовым методами.

Также по зависимости ρ в логарифмических координатах — 1/T устанавливали ширину запрещенной энергетической зоны экстраполяцией прямолинейного участка зависимости удельного электрического сопротивления от температуры до пересечения с осью абсцисс.

В качестве катализатора использовали твердый раствор 0,86Ti + 1,0 Si + (0,001–0,005S) с коэффициентом поглощения $\alpha \approx 1$, с удельным электрическим сопротивлением $\rho \geq 500...1000$ Ом · см и шириной запрещенной зоны $E_g = 2,7...3,4$ эВ.

Синтез водорода проводили в колбе с круглым дном и в цилиндрическом стеклянном сосуде с медленно вращающимся помешивающим магнитным стержнем. Их соединяли с открытой либо закрытой газовой бюреткой для сепарации кислорода. В сосуд наливали дистиллированную воду преимущественно с рН = 7 при температуре 0...100 °С и вводили в ее состав понаноструктурированного рошок твердого раствора дисилицида титана (TiSi₂) с полупроводниковыми свойствами из расчета 1 г порошка TiSi₂ на 75 см³ воды.

Влияние pH воды на процесс ее разложения исследовали при pH = 7 (нейтральная среда), pH = 5 (кислая среда) и pH = 9 (щелочная среда).

Результаты выделения водорода и кислорода были определены на газовом хроматографе, аргон и азот использовали для вытеснения воздуха из системы транспорта и для передачи водорода.

Результаты и их обсуждение

Структура и фазовый состав, приводящие к образованию наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана с серой и без нее, определяют значения коэффициента поглощения α (рис. 1), ширины запрещенной энергетической зоны E_g и удельного электрического сопротивления ρ (рис. 2).

На рис. 1 в качестве примера сравниваются коэффициенты оптического поглощения дисилицида титана (TiSi₂) и кварца, который отличается полным пропусканием видимого света. Очевидно, что твердый раствор дисилицида титана имеет несравненно бо́льшее, чем у кварца значение коэффициента оптического поглощения вблизи края поглощения, что свидетельствует о высокой поглощающей способности этого материала к видимому солнечному излучению по сравнению с кварцем.

Коэффициент оптического поглощения твердого раствора дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами стремится к единице ($\alpha \approx 1$) и определяет один из основных параметров, характеризующих фотокатализатор, — его чувствительность.

Твердый раствор дисилицида титана (TiSi₂) — непрозрачный материал в видимой области света (286...740 нм). Его непрозрачность определяется тем, что при освещении видимым светом в нем происходят электронные переходы, поглощающие свет в видимом диапазоне.

В статическом режиме твердый раствор TiSi₂ с полупроводниковыми свойствами характеризу-



Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения α кварца (1) и твердого раствора дисилицида титана (2, 3) от длины волны λ видимого света (а) и от энергии фотонов ($\hbar\omega$) (δ), без серы (2, 4) и с содержанием серы 0,005 масс. частей (3, 5)



Рис. 2. Зависимость $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотонов $\hbar\omega$ (*a*) и удельного электрического сопротивления ρ от температуры (*I*) (*b*) для твердого раствора наноструктурированного дисилицида титана без серы (*I*, *B*) и с содержанием серы в количестве 0,005 масс. частей (*2*, *4*)

ется заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости и может действовать как акцептор (сенсибилизатор) окислительно-восстановительных процессов.

Поглощающие характеристики твердого наноструктурированного раствора дисилицида титана по значению коэффициента поглощения идеальны ($\alpha \approx 1$) (см. рис. 1) и являются основным фактором, определяющим его использование с солнечным светом или эквивалентным освещением от галогеновых ламп в силу его высокой чувствительности.

Для эффективной работы фотокатализаторов необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны поглощающего материала находилась в диапазоне 1,5...3,4 эВ и материал имел прямозонный характер [2]. Последний критерий обусловлен тем, что прямозонные материалы имеют бо́льшие значения коэффициента оптического поглощения вблизи края поглощения, чем непрямозонные. По коэффициенту поглощения этим требованиям в полной мере отвечает твердый раствор дисилицида титана.

Для гетерогенного фотокатализа неорганических соединений, к которым относится вода, необходима генерация пары электрон—дырка в частицах полупроводника [2, 4].

Дисилицид титана, как уже отмечалось выше, является прямозонным соединением. Принимая во внимание [2], что ширина запрещенной зоны в твердом растворе дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами находится в диапазоне 1,5...3,4 эВ (в нашем случае он равен 2,7...3,4 эВ), этот материал может выступать в роли фотокатализатора при разложении воды до водорода и кислорода.

Последний критерий обусловлен тем, что дисилицид титана как прямозонный материал имеет бо́льшое значение коэффициента оптического поглощения вблизи края поглощения по сравнению с непрямозонными материалами.





Повышение коэффициента поглощения α с увеличением энергии фотонов ($\hbar\omega$) в области энергий 1,4...2,2 эВ связано с началом межзонных переходов в исследованных образцах. Резкое увеличение коэффициента поглощения в области энергий 2,2...3,6 эВ указывает на то, что край собственного поглощения как в кристаллах силицидов TiSi, TiSi₂, Ti₅Si₃, так и в твердых растворах на их основе, обусловлен прямыми межзонными переходами. Энергию оптических переходов в твердых растворах TiSi₂ определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости ($\alpha\hbar\omega$)², от энергии ($\hbar\omega$) фотона и зависимости ρ в логарифмических координатах — 1/T до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 2).

По полученным экспериментальным значениям построена концентрационная зависимость E_g (Ti/Si) для твердых растворов TiSi₂ с добавками серы и без нее при 300 К, представленная на рис. 3. Из рис. 3 видно, что указанная зависимость имеет нелинейный вид, это характерно для твердых растворов, образованных сложными соединениями.

Следует отметить, что моносилицид TiSi, который чаще всего сопутствует дисилициду титана [8], имеет множество переходов между верхней по энергии валентной зоной и нижней по энергии зоной проводимости, имеющих существенную силу осцилляторов. Характер орбитальных состояний локальных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости определен *s*-, *p*- и *d*-состояниями как атомов металла, так и атомов кремния. Вот почему он и влияет на изменение ширины запрещенной энергетической зоны наноструктурированного композита в зависимости от его состава (рис. 3).

Дополнительно на рис. 2, б представлены типичные температурные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ для образцов твердых растворов наноструктурированного TiSi₂ в области температур 250...650 К. Следует заметить, что значение ρ сильно зависит от температуры. По мере повышения температуры в образцах в отношении величины ρ возникает ярко выраженная температурная зависимость. Она подчиняется типичному для компенсированных полупроводников закону $\rho = \rho_0 \exp(E_{A(D)}/kT)$, где $E_{A(D)}$ — энергия активации доминирующих акцепторных донорных центров.

Важно также отметить, что термоциклирование образцов не вызывает каких-либо гистерезисных явлений. Это обстоятельство позволяет сделать важное предположение об отсутствии фазовых переходов в твердых растворах TiSi₂ в пределах указанных температур.

По зависимости $lg\rho - (1/T)$ определена ширина запрещенной зоны твердого раствора дисилицида титана, которая равна 3,5 эВ.

Таким образом, экспериментально установлена ширина запрещенной зоны твердого раствора TiSi₂, содержащего 0,005 массовых частей серы. Ее значение по данным оптических исследований равно

3,4 эВ, по данным электрофизических исследований — 3,5 эВ.

Эти значения ширины запрещенной зоны для дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами дают все основания для того, чтобы использовать его как фотокатализатор в реакции разложения воды до водорода и кислорода.

На рис. 4 схематично показано возбуждение электрона при адсорбции света с энергией $h_{\rm V}$, равной или больше энергии запрещенной зоны полупроводника E_g и возможные пути распределения электронов и дырок. Разделенные электроны и дырки могут рекомбинировать на поверхности (путь A) и в объеме полупроводника (путь B) с выделением теплоты. Фотоинициированные пары электрон-дырка способны мигрировать к поверхности полупроводника и выступать в качестве донора (путь *C*) и акцептора (путь *D*) электронов. При этом повышаются вероятность и скорость процесса переноса электронов и дырок от соответствующих положений краев проводящих и валентных зон и уровней окислительно-восстановительного потенциала адсорбированных соединений.

При исследовании пропускания света образец освещался излучением с длиной волны от 286 до 800 нм галогеновыми лампами с фильтром, не пропускающим УФ излучение. Поглощение происходило тогда, когда энергия света совпадала с разницей разрешенных электронных уровней энергии в дисилициде титана.

Суть процесса разложения воды сводится к тому, что на первом этапе при контакте TiSi₂ с водой под воздействием солнечного или эквивалентного освещения от галогеновых ламп света образуются комплексы кислорода, которые на второй стадии работают как катализатор восстановления иона водорода в водном растворе в молекулярный водород. В этом случае полупроводниковый материал катализирует разложение воды при облучении системы видимым светом. При этом донор электронов окисляет ОН ионы в кислород (О2), а акцептор электронов восстанавливает ионы \bar{H}^+ в молекулярный водород. Достоинство дисилицида титана состоит в том, что в нем валентная зона и зона проводимости близки по потенциалу для восстановления и окисления воды [2].

Количество адсорбированной воды при комнатной температуре (293 К) и наличие OH⁻ групп не зависит от количества дефектных мест на поверхности дисилицида титана, который можно представить как Ti⁺⁴2Si⁻⁴ ион. На основании полученных результатов было сделано предположение, что адсорбированные молекулы воды реагируют с кислородным атомом на поверхности кластеров TiO₂— SiO₂, образуя от двух до четырех OH⁻ групп. Переход электрона из SiO₂ в TiO₂ способствует эффективности разделения зарядов и производительности фотокаталитического процесса.

Схема фоторазложения воды с pH = 7 на дисилициде титана включает, по крайней мере, две основные стадии: стадию до 60 °С и стадию при температуре выше 60 °С (рис. 5). Как увеличение pH до pH = 9, так и уменьшение его до pH = 5, подавляет процесс разложения воды, что, по всей видимости, обусловлено отравлением катализатора, причем отравление более ощутимо в кислой среде (рис. 5).

Представим структурно твердый раствор дисилицида титана как:



Начальное формирование естественных оксидов кремния и титана как нанокластеров SiO_2 , TiO_2 происходит за счет взаимодействия кислорода



Рис. 4. Схема возбуждения электрона при адсорбции света с энергией $h_{\rm V}$



Рис. 5. Зависимость объема выделяемого водорода $V_{\rm H2}$ при разложении воды до водорода на дисилициде титана в атмосфере аргона от температуры *T*. Время разложения 72 ч, количество наноструктурированного порошка дисилицида титана с полупроводни-ковыми свойствами 1 г на 75 см³ воды, pH = 7 (кривые *1*, *2*, *5*, *6*), pH = 9 (кривая *3*), pH = 5 (кривая *4*)

с незаполненными связями у кремния и титана по реакции

Si(0) +O₂ → нанокластеры SiO₂,

$$\Gamma$$
i(0) +O₂ → нанокластеры TiO₂. (1)

На первой стадии происходит предварительное образование водорода и нарастание каталитических областей нанокластеров из диоксидов кремния и титана, образующихся при погружении дисилицида титана в воду, при наличии видимого света:

$$TiSi_{2} + H_{2}O + h_{V} \rightarrow SiO_{2(KaT)} + H_{2},$$

$$TiSi_{2} + H_{2}O + h_{V} \rightarrow TiO_{2(KaT)} + H_{2}.$$
 (2)

Дальнейшее образование водорода происходит в результате окисления воды до кислорода и ионов водорода на катализаторе $TiSi_2$ с нанокластерами SiO_2 и восстановления ионов водорода до молекулярного водорода на катализаторе $TiSi_2$ с нанокластерами TiO_2 соответственно:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+, 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2.$$
 (3)

Суммируя эти процессы механизм разложения поэтапно можно представить как

$$Ti_xSi_y + 2 (x + y) H_2O \rightarrow Ti_xSi_yO_z + 2 (x + y)H_2.(4)$$

Именно этот этап ответственен за формирование каталитически активных областей. Его скорость сильно зависит от качества исходного дисилицида титана (рис. 6), температуры и рН воды (рис. 5).

На втором этапе при фотосинтезе образуется кислород и водород:

$$4H_2O + hv + Ti_xSi_yO_z \to O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
 (5)

вместе с экзотермическим выделением молекулярного водорода:

$$4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \to 2\mathrm{H}_2. \tag{6}$$

Таким образом, на первом этапе при температуре до 60 °С происходит подкисление титана и кремния водой с нарастанием каталитических областей в результате образования нанокластеров вновь образующегося катализатора TiO_2SiO_2 ($TiSiO_4$) и незначительное выделение водорода (см. рис. 5) в соответствии с реакцией (кривая 2).



Рис. 6. Нанокластеры TiO_2SiO_2 (TiSiO_{.4}) на поверхности $TiSi_2$:

a— без серы; δ — с содержанием серы в количестве 0,005 масс. частей по отношению к массе титана с кремнием

Выделение водорода (см. рис. 5) начинается в момент t = 0 с концентрацией $H_2 = 0$ и имеет нелинейный рост зависимости в области температур воды 0...20 °С. При температуре 60 °С в атмосфере инертного газа (аргон, азот) стадия с медленным выделением водорода отчетливо переходит в стадию с эффективным выделением. Это свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух процессов, которые ответственны за образование водорода. Считаем, что зависимости выделения водорода от температуры являются следствием одновременно протекающих реакций (кривые 1-3).

Анализируя закономерности образования водорода в зависимости от температуры воды, представленные на рис. 5, очевидно, что первая стадия до температуры 60 °С — это медленная стадия. Именно на протяжении этой стадии первоначально получаются активные области для расщепления воды. Затем происходит резкий подъем, образующегося потока водорода, в результате усиления реакций (кривые 2, 3). По виду закономерности ясно, что первоначально формируется промежуточный объем получаемого водорода, который остается в течение эксперимента неизменным в пределах ошибки эксперимента, а более 96 % чистой воды расщепляется при температуре выше 60 °С при солнечном освещении или эквивалентном освещении от галогеновых ламп с фильтром, не пропускающим УФ излучение (см. рис. 5). На рис. 5 показана закономерность изменения объема выделяемого количества водорода от температуры с учетом состава твердого раствора TiSi₂ и pH воды.

На рис. 5 (кривые 5, 6) также показано выделение кислорода. В системе вода — водорастворимый кислород последний покидает каталитические области после расщепления воды по реакции (3) и хранится затем на свету на оксидных слоях катализатора, образующихся при погружении дисилицида титана в воду по реакции (2). Освобождается кислород из кластеров при температуре ≈ 100 °C в темноте или в магнитном поле.

Технически важным аспектом полупроводникового дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами является способность к физическому хранению водорода. Потенциал емкости хранения

> водорода достаточно приемлем. Так в одном грамме $TiSi_2$ при 20...30 °C может аккумулироваться до 25...30 см³ H₂ и около 5...10 см³ H₂ в грамме $TiSi_2$ при 50 °C, что безусловно ниже, чем в некоторых встречающихся неорганических материалах, образованных гидридами металлов, которые технически более сложные и требуют более высоких температур реакции.

Тем не менее количество водорода в TiSi₂ достаточно для кратковременного хранения и использования в портативных аккумуляторах.

Выводы

Экспериментально установлено, чтобы получить полупроводниковый дисилицид титана (TiSi₂) с коэффициентом поглощения $\alpha \approx 100 \%$, шириной запрещенной зоны $E_g \approx 3.4$ эВ и удельным электрическим сопротивлением $\rho \ge 1000$ Ом · см, необходимо, чтобы при используемых режимах предварительной механической активации массовое содержание компонентов реакционной смеси было в соотношении 0,86 Ti—1,0 Si—0,005S массовых частей.

Экспериментально установлено, что синтезируемый дисилицид титана с коэффициентом поглощения $\alpha \approx 1$, с удельным электрическим сопротивлением $\rho \ge 500...1000$ Ом · см и шириной запрещенной зоны $E_g = 2,7...3,4$ эВ может использоваться в качестве катализатора при разложении воды в видимой области света. Скорость разложения воды определяется ее pH, качеством дисилицида титана, температурой процесса и длиной волны видимого света.

Список литературы

1. Климов В. В. Фотосинтез и биосфера // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 8. С. 6—13.

2. Ritterskamp P., Kuklya A., Wüstkamp M.-A. et al. A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation — Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen // Angewandte Chemie Int. Ed. 2007. V. 46 (41). P. 7770—7774.

3. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Борисевич В. М. и др. Распад воды на смесях микро- и нанодисперсных порошков кремния и титана // V Российская конференция "Физические проблемы водородной энергетики", Санкт-Петербург, Россия, 16—18 ноября. 2009. С. 23—24.

4. Огарев В. А., Рудой В. М., Дементьева О. В. Источники получения водорода и фотокатализ воды на диоксиде титана // Материаловедение. 2008. № 5. С. 47—55.

5. Lin Y., Sa Zhou, Xiaohua Liu et al. TiO₂/TiSi₂ Hetero Structures for High-Efficiency Photoelectrochemical H₂O Splitting // J. American Chemical Soc. 2009. V. 131, № 8. P. 2772–2773.

6. Мьюрарка М. Силицид для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.

7. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В. и др. Наноструктурированный твердый раствор TiSi₂ как фотокатализатор разложения воды // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 26—30.

8. Ковалевский А. А., Цыбульский В. В., Строгова А. С. и др. Состав и структура дисилицида титана, полученного комбинированием механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Материалы. Технологии. Инструменты. 2011. Т. 16, № 3. С. 37—42.

УДК 539.23;53.08

И. А. Аверин, д-р техн. наук, проф., зав. каф., И. А. Губич, аспирант, Р. М. Печерская, д-р техн. наук, проф., e-mail: micro@pnzgu.ru,

Пензенский государственный университет

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ

Поступила в редакцию 07.03.2012

Представлены результаты исследования процесса формирования пористого оксида алюминия на объемной и пленочной основах в водном растворе щавелевой кислоты. Выявлены закономерности роста оксидной пленки в условиях изменения плотности тока и напряжения.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, морфоструктура, атомносиловая микроскопия, скан, модели

В настоящее время пористые материалы нашли широкое применение в качестве антикоррозионных и декоративных покрытий. Но с выделением нанотехнологии как науки придан новый импульс в исследовании их свойств и физико-химических особенностей формирования. Возможность использования пористых упорядоченных матриц в качестве структур для создания на их основе опто- и наноэлектронных приборов с принципиально новыми электрическими, физическими и оптическими свойствами привлекает все большее внимание у исследователей.

К основным пористым наноструктурированным материалам [1—3] относятся коллоидные кристаллы, поверхностно-активные вещества, пленки блок-сополимеров, полимерных и неорганических мембран, а также пленки анодного оксида алюминия и кремния.

Интенсивно исследуются пленки пористого оксида алюминия (ПОА) из-за относительной простоты их синтеза и широкого спектра применения.

На данный момент известно несколько методов получения пористого Al₂O₃. К основным методам относятся:

- наноимпринтинг создание отпечатка на поверхности алюминия с использованием матрицы, изготовленной литографически, представляющей собой массив наноразмерных элементов, и последующее двойное анодирование алюминия [4];
- создание искусственного нанорельефа с помощью сканирующего зондового микроскопа [5]. Зонд с определенным периодом формирует в алюминии массив наноразмерных углублений. Затем проводится анодное окисление алюминия;
- электрохимическое анодирование с методикой двухступенчатого улучшения регулярности [6].
 Вначале предварительно выращивается слой

"жертвенного" пористого оксида толщиной в несколько десятков микрометров. По мере увеличения толщины растущего оксида случайное расположение пор преобразуется в упорядоченную структуру. После селективного удаления "жертвенного" слоя оксида поверхность алюминия приобретает упорядоченный рельеф оксида алюминия. Последующее длительное анодирование алюминия приводит к формированию оксида с высокой степенью упорядоченности.

Авторами [4, 5] показана возможность создания упорядоченных слоев анодного оксида алюминия с размерами пор от 100 до 400 нм. Из всех перечисленных методов наиболее приемлемым и экономически выгодным для синтеза матриц с диаметром пор, меньшим 100 нм, является метод электрохимического анодирования с двухступенчатым улучшением регулярности пор.

В научно-технической литературе [7—12] имеются данные по исследованию пористого оксида алюминия, полученного методом электрохимического анодирования, но зачастую информация противоречива и не систематизирована. Поэтому исследования условий, методов формирования и свойств на низкоразмерном уровне пористого анодного оксида алюминия, а также систематизация уже накопленной информации являются актуальными.

Целью данной работы является исследование влияния режимов анодирования на параметры морфоструктуры пористого оксида при двухстадийном улучшении регулярности пор.

В качестве алюминиевых основ для формирования оксидных пленок выбраны высокочистая техническая алюминиевая фольга марки A95 толщиной 200 мкм и пленки алюминия толщиной 2...4 мкм, нанесенные на ситалловые подложки из исходной загрузки Al (класс чистоты B4).

Электролитом является 4 %-ный водный раствор щавелевой кислоты. Так как используется неагрессивный электролит, то в качестве ячейки выбрана емкость из термостойкого стекла объемом 200 мл. Катод изготовлен из графита в виде стержня. Данная геометрическая форма катода наиболее оптимальна с точки зрения распределения силовых линий электрического поля в выбранном объеме двухэлектродной ячейки. При этом материал катода не растворяется в электролите. В процессе анодирования алюминия температура электролита поддерживалась в диапазоне 16...18 °С.

Разработаны методики образования упорядоченной пористой структуры на алюминиевой фольге и пленках алюминия на ситалле.

На первом этапе алюминиевая фольга подвергается механической обработке абразивной пастой. Для достижения необходимой чистоты поверхности применяется щелочное или кислотное травление в водном растворе NaOH или растворе CrO_3 и H_3PO_4 соответственно [13]. На следующим этапе проводится отжиг в муфельной печи при 500 °С в течение 5...7 ч. Это обеспечивает увеличение размера микрокристаллов (зерен) алюминия по сравнению с исходным материалом. Упорядочение пор может происходить в области одного зерна, следовательно, чем больше размер зерен, тем больше домены, имеющие упорядочение.

После отжига образцы подвергались двухстадийному анодированию в следующих режимах:

- при постоянных плотности тока анодирования 50 мА/см² и времени, изменении напряжения в диапазоне от 60 до 100 В;
- при постоянных напряжении 100 В и времени, изменении плотности тока анодирования в диапазоне от 30 до 180 мА/см².

Процесс получения пористой упорядоченной структуры на пленках алюминия на ситалле отличается следующим.

На первом этапе получают пленку алюминия высокой чистоты методом термического испарения в вакууме.

Термовакуумный метод получения пленок выбран из-за высокой чистоты осаждаемого материала (процесс проводится при высоком и сверхвысоком вакууме), универсальности (наносят пленки металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков) и относительной простоты реализации [14].

Последующее двухстадийное анодирование проводится при следующих режимах:

- при постоянных плотности тока анодирования 90 мА/см² и времени, изменении напряжения в диапазоне от 32 до 50 В;
- при постоянных напряжении 40 В и времени, изменении плотности тока анодирования в диапазоне от 90 до 220 мА/см².

Следует отметить, что после этапов механической, щелочной или кислотной обработки, двухстадийного окисления необходимо тщательно промывать образцы в дистиллированной воде.

Для исследования параметров морфоструктуры синтезированных экспериментальных образцов пористого оксида алюминия использован комплекс атомно-силовой микроскопии (ACM).

Поскольку пористый оксид алюминия отличается высокой механической жесткостью, то для получения информации о рельефе и свойствах поверхности сканирование ACM проводили в контактном режиме, когда зонд находится в физическом контакте с образцом. Для работы в ACM в таком режиме выбраны кантилеверы с консолью прямоугольной формы и острием игры 10 нм, которые отличаются относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность [15, 16].

Полученные сканы поверхности экспериментальных образцов пористой структуры оксидной пленки на объемной и пленочной основах приве-



Рис. 3. Зависимость диаметра пор от плотности тока анодирования: 1 — пористый оксид алюминия, сформированный на алюминиевой фольге; 2 — пористый оксид алюминия, сформированный на пленке алюминия, нанесенной на подложку из ситалла

дены на рис. 1 и 2 (см. четвертую сторону обложки) соответственно.

Обработку полученных сканов и определение параметров морфоструктуры проводили с помощью программных средств, позволяющих получить наиболее комплексную информацию о состоянии поверхности пористого оксида алюминия для различных условий получения.

Методами статистической обработки экспериментальных данных [16] была получена зависимость между диаметром пор и плотностью тока анодирования в экспоненциальном виде:

$$d = A \mathbf{e}^{Bj},\tag{1}$$

где d — диаметр пор, нм; j — плотность тока анодирования, мА/см²; коэффициенты $A = 16,9 \cdot 10^{-7}$ и 27,9 · 10⁻⁷ см; B = 0,007 и 0,0061 см²/мА для пористого оксида алюминия, сформированного на



Рис. 4. Зависимость диаметра пор от напряжения формирования морфоструктуры: a — пористый оксид алюминия, сформированный на алюминиевой фольге; δ — пористый оксид алюминия, сформированный на пленке алюминия, нанесенной на подложку из ситалла

алюминиевой фольге и на пленке алюминия, нанесенной на ситалловую подложку, соответственно.

На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные значения по уравнению (1) диаметра пор для различной плотности тока анодирования [18, 19].

Рост диаметра пор с увеличением плотности тока объясняется увеличением глубины проникновения ионов алюминия Al^{3+} сквозь естественную оксидную пленку и, как следствие, образованием пористого оксида. Экспоненциальный вид зависимости (1) объясняется вкладом процесса перехода части ионов алюминия Al^{3+} в раствор электролита без вклада в рост пористой оксидной пленки.

Обработка результатов экспериментов [17] позволила установить зависимость диаметра пор от напряжения формирования оксидного слоя:

$$d = C + DU, \tag{2}$$

где U — напряжение формирования морфоструктуры, В; коэффициенты C = -1,8; 8 нм и D = 0,7; 0,9 нм/В для пористого оксида алюминия, сформированного на алюминиевой фольге и на пленке алюминия, нанесенной на ситалловую подложку, соответственно.

На рис. 4 представлены экспериментальные и рассчитанные зависимости диаметра пор от напряжения формирования морфоструктуры.

Линейность зависимости (2) объясняется равновесием процессов растворения оксида на границе раздела электролит — оксид и его образования на границе раздела металл — оксид и увеличением напряженности электрического поля, а следовательно, роста интенсивности внедрения ионов алюминия Al^{3+} и кислородосодержащих ионов O^{2-} и OH^- в пористую оксидную пленку [18, 19].

Необходимо отметить, что получение оксидной структуры в "жестких условиях" при напряжениях, больших 50 В, на пленках алюминия затруднено ввиду малой толщины пленки алюминия. При плотностях тока больше 240 мА/см² наблюдается ана-

логичная картина. Подача таких напряжения и плотности тока приводит к отслаиванию пленки от ситалловой основы.

Таким образом, установлены физико-химические закономерности образования пористого оксида алюминия с заданным диаметром пор, сформированного на алюминиевой основе в объемном и пленочном исполнении.

Работа проводилась при финансовой поддержке федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям научнотехнологического комплекса России на 2007—2013 годы" (мероприятие 1.4 — IX очередь).

1. Азаренков Н. А., Береснев М. В., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии: учеб. пособие. Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. 209 с.

2. Чаплыгин Ю. А. Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера. 2005. 448 с.

3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2004. 327 с.

4. Патент Китая CN1614102, C25D 11/04, 2005.

5. Патент Японии JP 2002285382, C25D 11/04, 2002.

6. Hideki Masuda, Kenji Kanezawa and Kazuyuki Nishio. Fabrication of Ideally Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina Based on Nanoindentation Using Scanning Probe Microscope // Chemistry Letters 2002. P. 1218-1219.

7. Никифоров М. П., Напольский К. С., Перышков Д. В., Синицкий А. С. Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (по мотивам конференции) // Химическая технология. 2003. № 2. 45 с.

8. Белов В. Т. О морфологии анодного оксида алюминия //

Электрохимия. 1982. Т. 18, № 8. С. 1144—1145. 9. Лукащук Т. С., Ларин В. И., Пшеничная С. В. Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте // Вестник Харьковского наци-онального ун-та. 2010. № 932. С. 112—118.

10. Напольский К. С., Росляков И. В. Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 2004. С. 30-35.

11. Паркун В. М., Врублевский И. А., Игнашев Е. П., Паркун М. В. Исследование объемного роста пленок пористого оксида алюминия // Доклады БГУЙР (Минск). 2003. Т. 1, № 2. C. 66-72

УДК 537.87: 537.6

Л. Ю. Фетисов, аспирант, e-mail: fetisov@yandex.ru Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

РЕЗОНАНСНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЕ КВАРШ — ФЕРРОМАГНЕТИК

Поступила в редакцию 24.02.2012

Исследован магнитоэлектрический эффект в слоистой композитной структуре, содержащей слой пьезоэлектрического кварца и аморфного магнитного сплава. Показано, что высокая акустическая добротность кварца приводит к существенному увеличению эффективности магнитоэлектрического взаимодействия. Структуры со слоями кварца могут быть использованы для создания датчиков магнитных полей и перестраиваемых резонаторов.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, композитная структура, кварц, аморфный ферромагнетик, датчик магнитного поля

12. Белов А. Н., Гаврилов С. А., Шевяков В. И. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1, 2. C. 223-227.

13. Аверин И. А., Губич И. А., Мошников В. А., Соколова Е. Н., Пермяков Н. В. Исследование влияния щелочно-кислотных растворителей при двухстадийном анодировании оксида алюминия // Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники. Сб. статей III Всероссийской научно-техн. конф. Пенза, 2011. С. 72-74.

14. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Справочник. Т. 1. М.: Советское радио. 1977. 664 с.

15. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 110 с.

16. Аверин И. А., Губич И. А., Дарвин В. Ю., Печерская Р. М. Инновационные технологии в исследовании топологии структур наноэлектроники // Сб. статей Международной научно-практической конф. ИНФО (г. Сочи). 2011. С. 48-50.

17. Румшиский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента: Справочное пособие. М.: Наука, 1971. 192 с.

18. Аверин И. А., Губич И. А., Дарвин В. Ю., Печерская Р. М. Исследование самоорганизующихся гетероструктур пористого анодного оксида алюминия // Труды Междунар. симпозиума "Надежность и качество — 2011". Пенза, 2011. Т. 2. C. 81-82.

19. Аверин И. А., Губич И. А., Дарвин В. Ю., Печерская Р. М. Формирование и исследование матриц пористого оксида алюминия с упорядоченной морфоструктурой // Сб. статей Междунар. науч.-техн. конф. INTERMATIC. Москва. 2011. C. 33-36

Введение

Исследованию магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в композитных структурах, содержащих ферромагнитные и пьезоэлектрические слои, за последние годы было посвящено большое число работ ввиду перспективности использования таких структур в микро- и наноэлектронике [1, 2]. Эффект проявляется в виде генерации переменного напряжения на электродах пьезоэлектрика при воздействии на него переменного магнитного поля. Напряжение возникает в результате комбинации магнитострикции ферромагнитного слоя и пьезоэффекта в пьезоэлектрическом слое вследствие механической связи между слоями [3]. В условиях резонансного взаимодействия при совпадении частоты поля с частотой каких-либо акустических колебаний структуры амплитуда генерируемого напряжения резко возрастает вследствие увеличения деформаций в пьезоэлектрике [4].

До настоящего времени в основном изучали МЭ эффект в структурах с сегнетоэлектриками, обладающими большим пьезоэффектом. Однако такие материалы имеют следующие недостатки: наличие пьезоэлектрического гистерезиса, малая акустическая добротность, низкая термостабильность.

Недавно МЭ эффект обнаружен также в планарных структурах, содержащих вместо сегнетоэлектриков слои пьезоэлектриков — ниобата лития [5], нитрида алюминия [6, 7] и лангатата [8]. Показано, что несмотря на меньшее, чем у сегнетоэлектриков, значение пьезомодуля, МЭ эффект в структурах с пьезоэлектрическими слоями в резонансных условиях достигает рекордно больших значений. Причиной является высокая акустическая добротность кристаллов сегнетоэлектриков.

В данной работе впервые обнаружен и исследован МЭ эффект в композитной структуре, содержащей слой пьезоэлектрического кварца, который также имеет высокую акустическую добротность, широко применяется в акустоэлектронике и микросистемной технике и наиболее хорошо изучен.

Структура и методика измерений

Исследованная двухслойная композитная структура схематически изображена на рис. 1. Пластина кварца имела размеры в плоскости 15 × 10 мм и толщину 200 мкм. На поверхности кварца были нанесены проводящие Ag электроды толщиной ~1 мкм. В качестве магнитного слоя использовали ленту аморфного магнитного сплава марки 2605SA1 производства фирмы *Metglas*. Толщина аморфной ленты составляла ~40 мкм, а размеры в плоскости — 12 × 8 мм. Слои были механически соединены с помощью клея "Loktite 499".

Образец помещали между полюсами электромагнита в постоянное магнитное поле смещения H = 0...3 кЭ, направленное параллельно его плоскости вдоль короткой стороны. Одновременно к образцу прикладывали переменное поле $h(t) = h_0 \cos(2\pi f t)$ того же направления с частотой $f = 20...20 \cdot 10^4$ Гц и амплитудой до $h_0 = 6$ Э, созданное катушками Гельмгольца с сопротивлением 12 Ом и индуктивностью 20 мГн. С помощью цифрового осциллографа с входным сопротивлением 1 МОм регистрировали амплитуду *и* переменного напряжения, генерируемого на контактах образца вследствие магнитоэлектрического взаимодействия.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 показана измеренная зависимость амплитуды МЭ напряжения u, генерируемого структурой, от частоты переменного поля f при амплитуде поля h = 6 Э и поле смещения H = 100 Э. Видны два резонансных максимума с частотами и амплитудами $f_1 = 6,3$ кГц, $u_1 = 0,28$ В и $f_2 = 15,2$ кГц, $u_2 = 0,15$ В. Как будет показано ниже, эти резонансы соответствуют возбуждению различных мод изгибных колебаний структуры. Коэффициент $\alpha_E = (u/a_p)/h$ (где a_p — толщина пьезоэлектрического слоя структуры), характеризующего эффективность МЭ взаимодействия, для резонансных максимумов равна $\alpha_1 \approx 2$ В · Э⁻¹ · см⁻¹ и $\alpha_2 \approx 0,85$ В · Э⁻¹ · см⁻¹.

Измеренные добротности резонансов составляли $Q_1 = 400$ и $Q_2 = 687$, что является рекордным для композитных МЭ структур. Амплитуда МЭ напряжения вне резонансов равнялась ~10 мВ во всем диапазоне частот.

На рис. З показана зависимость амплитуды МЭ напряжения на резонансной частоте f_1 от постоянного магнитного поля. Кривая имеет максимум в поле H = 100 Э, соответствующем наибольшему значению пьезомагнитного коэффициента $q = \partial \lambda / \partial H$ (где $\lambda(H)$ — магнитострикция) аморфного магнитного сплава, используемого в структуре.

Обнаружена также зависимость частот резонансов f_1 и f_2 от приложенного магнитного поля H. Из рис. 4 видно, что f_1 увеличивается от 6,30 кГц в поле 20 Э до 6,32 кГц в поле 250 Э, что превосходит ширину линии резонанса $\Delta f \approx 16$ Гц. Аналогично с увеличением поля возрастала и частота второго















Рис. 4. Зависимость резонансной частоты f_1 от постоянного магнитного поля

резонанса f_2 . Частоты резонансов сдвигаются вследствие так называемого ΔY -эффекта — изменения модуля Юнга ферромагнетика в магнитном поле [9].

Расчеты и обсуждение результатов

Оценим частоты резонансного МЭ взаимодействия, используя формулу для частот низших мод изгибных колебаний свободной пластины прямоугольной формы длиной L и толщиной a [10]:

$$f_1 = \frac{k^2 a}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{Y}{12\rho}} \,. \tag{1}$$

Здесь обозначено: $Y = (Y_m a_m + Y_p a_p)/(a_m + a_p)$ и $\rho = (\rho_m a_m + \rho_p a_p)/(a_m + a_p) - эффективные модуль$ Юнга и плотность структуры; Y_m и Y_p , ρ_m и ρ_p , a_m и a_p — модули Юнга, плотности и толщины магнитного и пьезоэлектрического слоев, соответственно, $a = a_m + a_p$ — толщина структуры. Для низшей моды изгибных колебаний коэффициент $k_1 = 4,73$, для следующей моды $k_2 = 7,85$. Расчет частот по формуле (1) с учетом реальных размеров и механических параметров слоев ($Y_m = 105$ ГПа, $Y_p = 78$ ГПа, $\rho_m =$ $= 7,18 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_p = 2,65 \cdot 10^3$ кг/м³) дает значения $f_1 \approx 5,39$ кГц и $f_2 \approx 14,07$ кГц, достаточно хорошо совпадающие с измеренными, что подтверждает возбуждение именно изгибных колебаний структуры.

Для оценки эффективности МЭ взаимодействия в структуре используем следующую формулу [3]:

$$\alpha_{E_1} = \frac{2d_{31}q_{11}\eta(1-\eta)}{\epsilon\epsilon_0(s_{11}^m\eta + s_{11}^p(1-\eta)) - 2(d_{31})^2(1-\eta)}.$$
 (2)

При следующих значениях параметров слоев: пьезомодуля кварца $d_{31} = 2,3 \cdot 10^{-12}$ м/В, пьезомагнитного коэффициента аморфного сплава $q_{11} =$ $= 3 \cdot 10^{-9}$ Э⁻¹, податливости магнитного и пьезоэлектрического слоев $s_{11}^m = 1/Y_m = 9,5 \cdot 10^{-12}$ м²/H, $s_{11}^p = 1/Y_p = 12,8 \cdot 10^{-12}$ м²/H, диэлектрической проницаемости кварца $\varepsilon = 4,5$, электрической постоянной $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/м$, отношении толщин слоев

 $\eta = a_m/a_p = 0,2$, получаем $\alpha_E \approx 4,6 \text{ мB} \cdot \text{см}^{-1} \Im^{-1}$.

В момент резонанса значение коэффициента должно возрастать в Q раз и достигать значений $\alpha_E \cdot Q \approx 1.84 \text{ B} \cdot \text{сm}^{-1} \Im^{-1}$, что хорошо совпадает с измеренным значением $\alpha_1 \approx 2 \text{ B} \cdot \Im^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$. Небольшое отличие измеренных и рассчитанных значений коэффициентов и частот обусловлено, повидимому, несовершенством механического контакта между слоями структуры и ограничениями теоретической модели.

Заключение

Таким образом, в работе обнаружен и исследован МЭ эффект в планарной композитной структуре с кварцем в качестве пьезоэлектрического слоя. Показано, что большая акустическая добротность структуры $Q \approx 400...700$ приводит к высокой эффективности МЭ взаимодействия $\alpha_1 \approx 2 \ B \cdot 9^{-1} \cdot cm^{-1}$, несмотря на малое значение пьезомодуля кварца. Использование монолитных структур, изготовленных методом напыления магнитных пленок на кварцевую подложку, позволит, по-видимому, еще более повысить эффективность МЭ взаимодействия. Структуры со слоями кварца могут найти применение для создания высокочувствительных датчиков магнитных полей и управляемых магнитным полем резонаторов.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской федерации и Российским фондом фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Nan C., Bichurin M. I., Dong S. et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspectives, status, and future directions // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 031101.

2. Srinivasan G. Magnetoelectric Composites // Annu. Rev. Mater. Res. 2010. V. 40. P. 153–178.

3. **Bichurin M. I., Petrov V. M., Srinivasan G.** Theory of lowfrequency magnetoelectric effect coupling in magnetostrictive piezoelectric composites // Phys. Rev. B 2003. V. 68. P. 054402.

4. Bichurin M. I., Filippov D. A., Srinivasan G. et al. Resonance Magnetoelectric effect in layered magnetostrictive-piezoelectric composites // Phys. Rev. B 2003. V. 68. P. 132408. 5. Yang P., Zhao K., Yin Y., Wan J. G. and Zhu J. S.

5. Yang P., Zhao K., Yin Y., Wan J. G. and Zhu J. S. Magnetoelectric effect in magnetostrictive/piezoelectric laminate composite Terfenol-D/LiNbO₃ // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88, N 17. P. 172903.

6. **Tierselin N., Talbi A., Ptreobrazensky V.** et al. Magnetoelectric effect near spin reorientation transition in giant magnetostrictive-aluminum nitride thin film structure // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93, N 16. P. 162902.

Lett. 2008. V. 93, N 16. P. 162902.
7. Greve H., Woltermann E., Quencer H.-J., Wagner B. and Quandt E. Giant magnetoelectric coefficient in (Fe90Co10) 78Si12B10—AlN thin film composites // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 182501.

 Sreenivasulu G., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K. and Srinivasan G. Piezoelectric single crystal langatate and ferromagnetic composites: Studies on low-freuqncy and resonance magnetoelectric effects // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 052901.
 Record P., Popov C., Fletcher J. et al. Direct and converse

9. **Record P., Popov C., Fletcher J.** et al. Direct and converse magnetoelectric effect in laminated bonded Terfenol-D-PZT composites // Sensors and Actuators, B: Chemical. 2007. V. 126, N 1. P. 344–349.

10. Тимошенко С. П. Колебания в инженерном деле. М.: Физматлит, 1959. 439 с.

В. В. Еремкин, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., И. В. Галий, технолог, А. В. Нагаенко, инженер, А. А. Панич, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., В. Г. Смотраков, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., С. Е. Филиппов, технолог, Л. А. Шилкина, ст. науч. сотр. НКТБ "Пьезоприбор" Южного федерального университета, e-mail smotr@ip.rsu.ru

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ МОНОЛИТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ АКТЮАТОРОВ

Поступила в редакцию 01.03.2012

Исследовано влияние дисперсности и фазового состава порошков на основе цирконата-титаната свинца, полученных методом химического соосаждения гидроксидов металлов и твердофазным синтезом, на условия спекания, микроструктуру и свойства пьезоэлектрической керамики. Рассмотренные методы синтеза позволяют понизить температуру спекания керамики вплоть до 1000 °C при сохранении высокой пьезоэлектрической активности.

Ключевые слова: актюатор, пьезоэлектрик, сегнетоэлектрик, керамика, цирконат-титанат свинца, микроструктура, высокоэнергетический помол

Современный уровень развития микромеханики и микроэлектроники, в частности переход технологии производства полупроводниковых микропроцессорных элементов на субмикронный уровень, требует разработки твердотельных электромеханических устройств (актюаторов), способных осуществлять высокоточные перемещения. Наибольшее распространение получила многослойная конструкция пьезоэлектрического актюатора, отличающаяся высоким генерируемым усилием (100 кгс), быстрой скоростью отклика (10 мкс), долговечностью (10¹¹ циклов) и эффективностью преобразования электрической энергии в механическую ($k_{33} = 0,7$) [1]. При традиционном способе производства многослойных актюаторов, включающем изготовление отдельных пьезоэлементов и их сборку в пакет, толщина активного слоя составляет не менее 200 мкм, что требует повышенного управляющего напряжения. Более эффективен способ, основанный на пленочной технологии. Полученные методом шликерного литья заготовки на основе пьезоактивного материала покрывают электродформирующим составом, ламинируют и обжигают при температуре спекания керамики. Формирование керамических

слоев и системы внутренних электродов происходит одновременно, при этом образуется монолитный актюаторный блок, отличающийся высокой прочностью. К сложностям метода можно отнести необходимость согласования температуры спекания керамики с температурой плавления электродов.

Температура спекания большинства пьезокерамических материалов превышает 1200 °С. Вместе с тем, при создании монолитных многослойных актюаторов вследствие взаимодействия свинецсодержащей керамики с внутренними Ag-Pd-электродами она должна быть ниже 1130 °С [2]. Дальнейшее снижение температуры позволяет уменьшить концентрацию палладия в материале электродов и минимизировать потери оксида свинца в пьезоэлементах, изготовленных по пленочной технологии. Необходимые для низкотемпературного спекания высокодисперсные, химически однородные порошки могут быть получены методом химического соосаждения либо твердофазным синтезом с применением высокоэнергетического помола. Первый метод требует дорогостоящего сырья и применим к относительно простым по химической композиции материалам. При втором методе используют традиционные для керамического производства реактивы. В работе дана сравнительная характеристика эффективности этих методов применительно к сегнетомягкой керамике $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 +$ + 1 macc. % Nb₂O₅ (\coprod TC-19) [3].

В ходе исследований использован полученный методом химического соосаждения гидроксидов металлов порошок ЦТС-19 (ЛПО "Алмаз", г. Лермонтов) [4]. Для твердофазного синтеза использовались: Nb₂O₅ — "ос. ч.", TiO₂ — "конденсатор-ный", PbO, SrCO₃ — "ч. д. а.", ZrO₂ — "ч.". На различных технологических этапах применялся помол в планетарной мельнице Planetary Mill pulverisette 5 (Fritsch) с барабаном и шарами из стабилизированной иттрием керамики диоксида циркония и частотой вращения 400 об/мин. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2.0 на Со К_а-излучении. Распределение частиц порошка по размеру исследовали на лазерном анализаторе Analysette 22 Compact (Fritsch). Размер зерна керамики определяли по изображениям сколов на растровом электронном микроскопе JCM-6390 (JEOL).

Фазовый состав полученного методом химического соосаждения порошка (образец X0) соответствует морфотропной фазовой границе (МФГ), однако для него характерна высокая концентрация крупных жестких агломератов, связанная с присутствием до 3,5 масс. % свободного PbO. Размер агломератов D_a , влияющих на плотность заготовок при формовке и спекании, уменьшается при обработке порошка в планетарной мельнице в течение 2 и 5 ч (образцы X2 и X5) (см. таблицу).

При твердофазном синтезе ЦТС-19 из простых оксидов (карбонатов) в шихту дополнительно вво-

Микроструктурные и функциональные параметры керамики І	ЦТС-19 в зависимости от ус	словий синтеза и температуры спекания
--	----------------------------	---------------------------------------

Образец	<i>D</i> _а , мкм	$T_{\rm cn}$, °C	р, г/см ³	<i>D</i> ₃ , мкм	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ, %	k _p	<i>—d</i> ₃₁ , пКл/Н	$Q_{\rm M}$	S_{11}^{E} , $10^{-13} \text{ m}^2/\text{H}$
X0	10,4	1000 1050 1100 1150 1200 1250	6,95 7,35 7,39 7,55 7,47 7,54	0,74 0,84 1,05 1,50 1,60 2,09			0,64 0,68 0,68 0,69 0,63			
X2	1,03	1000 1050 1100 1150 1200 1250	7,60 7,60 7,59 7,55 7,54 7,44	$0,76 \\ 0,92 \\ 1,08 \\ 1,39 \\ 1,69 \\ 2,09$	1485 1550 1638 1742 2038 1838	2,14 2,00 1,98 1,92 1,69 1,34	0,58 0,68 0,68 0,68 0,68 0,61	150 186 191 201 219 180	55 50 62 48 41 63	150 159 165 171 181 170
X5	0,67	1000 1050 1100 1150 1200 1250	7,57 7,62 7,62 7,52 7,47 7,38	1,04 0,92 1,23 1,60 1,78 2,20	1328 1345 1424 1566 1704 1843	2,16 2,15 1,93 1,95 1,70 1,67	0,63 0,66 0,66 0,66 0,66 0,66	156 166 175 186 198 203	55 59 56 55 48 53	154 158 164 172 178 179
T0	_	1000 1050 1100 1150 1200 1250	5,55 6,30 6,78 7,35 7,56 7,48	0,81 1,09 1,46 1,80 2,51 3,31	 1718	 2,00	 	 172	 79	 162
T4	1,23	1000 1050 1100 1150 1200 1250	7,39 7,62 7,61 7,43 7,34	0,77 0,98 1,35 1,66 2,10 2,05		2,54 2,28 3,32 2,20 2,06				
T5	1,16	1000 1050 1100 1150 1200 1250	6,95 7,41 7,60 7,64 7,61 7,59	0,80 1,12 1,39 1,76 2,43 2,74		 2,78 2,86 2,70 2,12 1,94	0,55 0,64 0,64 0,65 0,61			 159 161 163 164 167
П2	2,83	1000 1050 1100 1150 1200 1250	6,50 7,14 7,52 7,66 7,70 7,60	0,84 1,48 2,02 2,37 2,36 2,33	 1947 2123 2140 1978			 208 217 225 199		 171 171 170 169
П4	1,81	1000 1050 1100 1150 1200 1250	7,68 7,71 7,75 7,74 7,65 7,50	1,07 1,33 1,67 1,95 2,27 2,20	1907 1903 1902 1862 1787 1557	1,60 1,61 1,68 1,83 1,85 1,97	0,65 0,68 0,66 0,66 0,65 0,63	190 199 193 193 186 168	101 91 98 91 91 104	158 157 157 158 158 158

дили 1 масс. % PbO. После смешения в низкоскоростной (100 об/мин) барабанной мельнице порошки подвергались помолу в течение 0, 2 и 5 ч в планетарной мельнице в водной среде (образцы T0, T2 и T5). Далее следовала термообработка в течение 4 ч. При 700 °С на рентгенограммах всех образцов присутствуют линии исходных продуктов, твердого раствора (TP) с большим содержанием титана (TP(Ti)) и TP с большим содержанием циркония (TP(Zr)). Для образца T0 параметры тетрагональной ячейки TP(Ti) близки к параметрам ячейки PbTiO₃, а симметрия TP(Zr) — орторомбическая с близкими к PbZrO₃ параметрами ячейки. При нагреве вплоть до 850 °С симметрия TP(Zr) остается орторомбической, а параметры ячейки — неизменными. Для образцов T2 и T5 симметрия TP(Zr) уже при 700 °С является ромбоэдрической. Рост температуры приводит к уменьшению объема псевдокубической ячейки TP(Zr) и спонтанной деформации тетрагональной ячейки TP(Ti), что свидетельствует о сближении их составов. Поскольку нагрев выше 800 °С не привел к заметным изменениям состава ТР(Ті) и ТР(Zr), после промежуточного помола порошков в барабанной мельнице (24 ч) был проведен второй синтез. Предварительно один из порошков (Т2) был дополнительно обработан в планетарной мельнице в течение 2 ч (образец Т4). Время выдержки при втором синтезе — 2 ч. Вплоть до 900 °С без применения механической активации не образуется твердый раствор, близкий по составу к МФГ. После синтеза при 900 °С образец Т4 соответствует МФГ и состоит из ромбоэдрической и тетрагональной фаз, с содержанием 40 и 60 %, соответственно. Для образца Т5 после синтеза при 900 °С соотношение ромбоэдрической и тетрагональной фаз в твердом растворе — 50 : 50. Таким образом, при твердофазном синтезе ЦТС-19 из простых оксидов реакция проходит полностью лишь при механической активации шихты и в две стадии. Средний размер агломерата в порошках, полученных твердофазным синтезом по описанной схеме, заметно меньше чем в порошке Х0 (см. таблицу).

Ранее [5], при использовании прекурсора $ZrTiO_4$, полученного с применением высокоэнергетического помола, нам удалось понизить температуру синтеза сегнетомягкого материала ЦТС-83 до 750 °С. В случае ЦТС-19 использование ZrTiO₄ привело к сильному разбросу функциональных параметров керамики, что можно связать со сложностью вхождения модифицирующей добавки Nb₂O₅ в уже сформированную кристаллическую решетку ZrTiO₄. В связи с этим в качестве прекурсора использовали твердый раствор Zr_{0,518}Ti_{0,459}Nb_{0,023}O_{2,012}, содержащий все элементы, входящие в позицию В перовскитовой решетки. ZrO_2 , TiO_2 и Nb_2O_5 после предварительного смешения обрабатывали в планетарной мельнице в течение 5 ч и обжигали при 1300 °С в течение 4 ч. После добавления PbO, SrCO₃ и смешения в низкоскоростной барабанной мельнице порошок подвергали помолу 2 ч в планетарной мельнице в водной среде (образец П2). После синтеза при 750 °С (4 ч) фазовый состав порошка соответствовал МФГ. Для уменьшения D_а после синтеза часть порошка обрабатывали в течение 2 ч в планетарной мельнице (образец П4) (см. таблицу).

Для всех исследованных порошков средний размер первичной частицы не превышал предела обнаружения прибора (0,3 мкм).

Спекание заготовок диаметром 12 мм и высотой 3 мм проводили в атмосфере паров PbO, скорость нагрева 200 °С/ч, время выдержки при максимальной температуре 3 ч. Зависимости плотности ρ и среднего размера зерна керамики D_3 от температуры спекания также приведены в таблице. Предназначенные для измерения образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и высотой 1 мм, на поверхность которых вжиганием наносили серебряные электроды. Поляризацию проводили при охлаждении через точку Кюри и приложении электрического поля напряженностью 1 кВ/см. Относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ определяли на частоте 1 кГц. Электромеханические параметры измеряли методом резонанса-антирезонанса. Полученные результаты представлены в таблице.

Разрушение агломератов в порошке, полученном методом химического соосаждения, (образцы X2 и X5), позволяет снизить температуру спекания до 1000 °С. Такой же эффект наблюдается для керамики, полученной с применением прекурсора (образец П4). Уменьшение агломератов до размера менее 1 мкм за счет увеличения времени помола не приводит к дальнейшему росту плотности керамики. Из таблицы также следует, что при одинаковом характере агломерации неполнота синтеза приводит к сужению интервала спекания и его сдвигу в область более высоких температур (образец Т0).

Повышение температуры спекания, приводящее к росту среднего размера зерна керамики, сопровождается увеличением $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и абсолютного значения пьезомодуля d_{31} . Аналогично ведет себя упругая податливость S_{11}^E , tg δ имеет тенденцию к снижению. Отличающееся поведение наблюдается лишь для керамик, полученных с применением прекурсора.

Повышение пьезоэлектрических свойств с ростом зерна принято связывать с увеличением концентрации и подвижности доменных стенок, облегчающих поляризацию керамики. Однако размер зерна не является единственным фактором, влияющим на свойства керамики. Для полученных методом химического соосаждения порошков самые низкие значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $|d_{31}|$ и наибольшее значение $Q_{\rm M}$ соответствуют керамике, приготовленной из порошка X5 с минимальным D_a. Такая же тенденция наблюдается и для керамик П2 и П4. Аналогично ведет себя керамика ЦТС-83, приготовленная из наиболее высокодисперсных порошков [5]. Возможной причиной ухудшения свойств является формирование кислородных вакансий за счет испарения оксида свинца из заготовки при нагреве до температуры спекания. Согласно работе [6], скорость нагрева оказывает заметное влияние на микроструктуру и свойства керамики на основе ЦТС. Малая скорость нагрева способствует увеличению потерь оксида свинца, что приводит к уменьшению значений $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и d_{33} . При одинаковых условиях формовки и спекания заготовок потери PbO из них должны определяться удельной поверхностью порошков.

Поскольку в полученных твердофазным синтезом порошках Т4 и Т5 средний размер агломерата выше по сравнению с образцами X2 и X5, потери PbO при спекании должны быть меньше. Тем не менее функциональные параметры керамики хуже, чем у керамик X0, X2, X5 и соответствуют более сегнетожестким материалам. Двухстадийная термообработка и малое количество введенного в шихту избытка PbO приводят к тому, что материал испытывает его дефицит уже после синтеза. Худшие свойства имеет керамика T4, приготовленная из порошка, подвергавшегося механической активации, как перед первым, так и перед вторым синтезом.

Влияние потерь PbO на фазовый состав и свойства керамики на основе ЦТС ранее изучалось в работах [7—9]. Изменение содержания PbO в керамике достигалось путем изменения температуры спекания при постоянном времени выдержки и постоянной скорости нагрева [7], либо за счет изменения времени выдержки при постоянной температуре спекания и постоянной скорости нагрева [9]. В работе [8] приготовленные по обычной керамической технологии образцы дополнительно отжигали в атмосфере кислорода. Увеличение времени выдержки свыше определенного предела приводит к уменьшению плотности керамики, падению k_p, $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$ и остаточной поляризации [9]. В свою очередь, увеличение температуры спекания приводит к уменьшению значения диэлектрической проницаемости в точке максимума и увеличению температуры Кюри [7]. Длительный отжиг (10 ч) сегнетомягкой керамики в атмосфере кислорода при 1100 °С приводит к аналогичным результатам [8]: $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}, k_{p}, |d_{31}|$ и tgб снижаются, а температура Кюри растет. Испарение РbО приводит к выпадению из твердого раствора части ZrO₂ и сдвигу состава в сторону тетрагональной фазы, спонтанная деформация тетрагональной ячейки (с/а – 1) при этом возрастает.

На рисунке представлены зависимости спонтанной деформации тетрагональной ячейки от температуры спекания керамики, приготовленной из порош-





ков, полученных методом химического соосаждения. Наклон зависимости (c/a - 1) = f(T) минимален для исходного порошка и увеличивается с ростом времени обработки в планетарной мельнице, т. е. с повышением степени дисперсности порошка. Таким образом, для порошка X5 характерны наибольшие потери PbO при спекании, что соответствует результатам измерения функциональных параметров керамики.

Полученные данные согласуются с результатами работы [7], согласно которой модифицирование ЦТС ионами Sr^{2+} в позиции *А* перовскитовой ячейки значительно усиливает процесс испарения PbO по сравнению с чистым TP при одинаковом соотношении Zr/Ti.

Таким образом, керамика ЦТС-19, приготовленная с использованием метода химического соосаждения, имеет высокую плотность и пьезоактивность при спекании в температурном диапазоне 1050...1250 °С. Кратковременная обработка порошка в планетарной мельнице позволяет понизить температуру спекания до 1000 °С и получать керамику со средним размером зерна 0,76...2,2 мкм. Средний размер агломерата менее 1 мкм не способствует дальнейшему повышению плотности керамики, однако за счет роста потерь РbО при спекании приводит к снижению функциональных параметров.

Применение высокоэнергетического помола при твердофазном синтезе ЦТС-19 из простых оксидов обеспечивает полноту прохождения реакции в процессе двухстадийной термической обработки в диапазоне 800...900 °С. Недостаточная полнота синтеза, так же как и наличие крупных агломератов, приводит к сужению температурного диапазона спекания. Повышение дисперсности порошков при проведении твердофазного синтеза сопровождается ростом потерь PbO, уменьшением пьезоактивности и повышением механической добротности. Несмотря на это, керамика T5 имеет относительно высокие значения функциональных параметров при спекании в температурном диапазоне 1100...1250 °С.

Использование в качестве прекурсора твердого раствора $Zr_{0,518}Ti_{0,459}Nb_{0,023}O_{2,012}$, содержащего все элементы, входящие в позицию *B* перовскитовой решетки, позволяет снизить температуру твердофазного синтеза ЦТС-19 до 750 °C, уменьшить потери PbO и получить керамику с функциональными параметрами, не уступающими свойствам керамики, приготовленной с применением метода химического соосаждения. После кратковременной деагломерации порошка в планетарной мельнице температура спекания керамики может быть снижена вплоть до 1000 °C при сохранении высокой пьезоэлектрической активности, что позволяет использовать материал ЦТС-19 при производстве монолитных многослойных пьезоэлектрических актюаторов.

Работа выполнена в рамках государственных заказов № 8.5777.2011 и № 16.552.11.7024.

Список литературы

1. Uchino K. Piezoelectric actuators and ultrasonic motors. Boston: Kluwer Ac. Publ., 1997. 349 p.

2. Wersing W., Wahl H., Schnoller M. PZT-based multilayer piezoelectric ceramics with AgPd-internal electrodes // Ferro-electrics. 1988. V. 87. P. 271–294.

3. Глозман И. А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 288 с.

4. Хажинский М. Ю., Кривоспицкий В. М., Зайнетдинов К. И. и др. Способ соосаждения гидроксидов металлов для получения пьезокерамических материалов на основе цирконата-титаната свинца: пат. 2042629 РФ; опубл. 27.08.1995.

5. **Еремкин В. В., Гусенко И. В., Нагаенко А. В.** и др. Влияние механической активации на технологию получения пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната

УДК 544.558:621.793.4

А. А. Ткачева, инж.-исследователь, Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук, Москва e-mail: gnocco@rambler.ru

ПЛАЗМЕННОЕ ТРАВЛЕНИЕ GaN И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Поступила в редакцию 02.03.2012

Представлен обзор материалов по плазменному травлению GaN и твердых растворов на его основе, включающий описание различных источников, режимов и газов, применяемых при плазменном травлении материалов нитридной группы, вопросы качества травления, а также применение плазменного травления в технологии производства современных НЕМТ-транзисторов.

Ключевые слова: нитрид галлия (GaN), сухое травление, индуктивно-связанная плазма

Введение

В последние десятилетия технологические процессы плазменной обработки поверхности твердого тела находят широкое применение в СВЧ технике для очистки, травления и модификации свойств поверхности при производстве полупроводников, интегральных схем, в процессах плазмохимического осаждения поликристаллических пленок, а также получения пластинок алмаза и других материалов на поверхности твердого тела. В настоящее время лидерство удерживают высокоэффективные методы обработки, использующие плазму, генерируемую в скрещенных электрическом и магнитном полях. В последние годы возрос интерес к системам и методам, реализующим ионно-плазменную обработку при использовании резонансных явлений в ВЧ и СВЧ плазме. Эти системы, обеспечивая генерацию плазмы высокой плотности (более 10^{11} см⁻³), в то

свинца // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 11. С. 105—108. 6. **Hall C. E., Blum J. B.** Effect of sintering heating rate on

6. Hall C. E., Blum J. B. Effect of sintering heating rate on the electrical properties of Sr-PZT // Ferroelectrics. 1981. V. 37. P. 643–646.

Zheng H., Reaney I. M., Lee W. E. et al. Surface decomposition of strontium-doped soft PbZrO₃—PbTiO₃ // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85, N 1. P. 207—212.
 Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E. G. et al. Influence of

8. Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E. G. et al. Influence of the chemical composition on the physical properties of PZT-type piezoceramic transducers // Molecular and Quantum Acoustics. 2003. V. 24. P. 183–208.

9. Wang C. H., Chang S. J., Chang P. C. Effect of sintering conditions on characteristics of $PbTiO_3 - PbZrO_3 - Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 // Mater. Sci. Eng. B. 2004. V. 111. P. 124–130.$

же время создают низкий уровень теплового и зарядового воздействия на обрабатываемые структуры, а также обеспечивают высокую частоту процесса, поскольку работают при сравнительно низких давлениях и сводят к минимуму возможность паразитного распыления элементов внутрикамерного устройства.

Использование СВЧ разрядов для получения плазмы имеет то преимущество перед использованием других видов разрядов — дуговых или тлеющих, что не вносит загрязнений в плазму от распыляемых электродов, так как ввод СВЧ энергии в плазменный реактор в отличие от разрядов постоянного тока не требует электродов и осуществляется квазиоптически через радиопрозрачные окна с помощью излучающих, а в необходимых случаях и фокусирующих антенн.

Обзор

При обработке материалов группы A₃B₅ используется сухое (плазменное) травление. Жидкостное травление имеет ряд недостатков, а именно:

- низкая скорость травления вследствие химической инертности нитридов III группы;
- изотропность травления;
- необходимость травления в растворах с высокой концентрацией кислот или щелочей и стимулирования процесса ультрафиолетовым или лазерным светом.

Однако плазменное травление также имеет свои ограничения. Развитие сухого травления было первоначально сосредоточено на мезаструктурах, где требуются высокие скорости травления, анизотропные профили, гладкие боковые стенки и возможность травления разнородных материалов. Такие требования выдвигаются, например, при травлении углубления под затвор в транзисторах с высокой подвижностью электронов (HEMT). В противном случае ухудшаются параметры барьера Шоттки, понижается напряжение пробоя, также может снизиться подвижность и концентрация носителей в двумерном электронном газе, что значительно ухудшит параметры транзистора. Необходимо также обеспечивать высокую селективность травления для воспроизводимости характеристик транзисторов.

Существуют три основных вида устройств создания плазмы: устройства на электронном циклотронном резонансе (ЭЦР), геликонные источники плазмы и плазменные источники на индуктивном ВЧ-разряде (индуктивно-связанный плазменный (ИСП) источник).

Выполнению условий, необходимых для проведения требуемых технологических процессов, отвечает ионно-плазменное травление при ЭЦР. На сегодняшний день использование ЭЦР плазмы в процессах травления, в отличие от других методов возбуждения плазменного разряда, дает ряд преимуществ: высокая плотность плазмы (до 10⁻¹³ см⁻³ при СВЧ мощности 500...1000 Вт), низкое рабочее давление (10⁻² Па), низкая энергия частиц плазмы (20...30 эВ при отсутствии внешнего смещения) позволяют достигать высоких скоростей травления и минимальных радиационных повреждений приповерхностных областей структур. Благодаря низкому потенциалу плазмы в объеме ЭЦР-источника (25...40 В) и в реакторе (5...15 В) низок уровень физического распыления материала полупроводника и продуктов реакции со стенок реактора, что дает возможность уменьшить загрязнение обрабатываемого образца. Низкая температура подложки при травлении позволяет реализовать ряд технологических маршрутов, которые невозможно выполнить при использовании других известных методов. Возможность подачи напряжения самосмещения на подложкодержатель позволяет получать необходимую степень анизотропии, а также регулировать скорость травления материала [1].

Геликонные источники имеют гораздо более низкую стоимость при сравнимых рабочих давлениях и плотностях плазмы, однако необходимость создавать более слабое (50...100 Гс) магнитное поле ведет к удорожанию установки и трудностям с получением однородной плазмы при увеличении размера обрабатываемых подложек. Поэтому в современных технологических линиях все шире используются источники плазмы высокой плотности на основе ВЧ разряда, формирующие так называемую трансформаторно-связанную (или индуктивно-связанную) плазму. ИСП разряд позволяет травить материалы микроэлектроники с высоким разрешением (менее 0,2 мкм) и осаждать слои из парогазовых смесей (плазменно-стимулированное химическое осаждение из газовой фазы (PECVD)), обеспечивая при этом высокую эффективность и качество проведения процесса. ИСП травление может обеспечить низкое дефектообразование при сохранении высоких скоростей травления. Подача ВЧ напряжения на электрод с образцом приводит к анизотропному травлению. ИСП травление имеет несколько преимуществ перед ЭЦР-травлением, включая более высокую степень интеграции получаемых структур, улучшенную плазменную однородность. Источники индуктивно возбуждаемой плазмы более просты, чем источники ЭЦР, и более экономичны с точки зрения потребляемой энергии и стоимости. Индуктивно возбуждаемая плазма не требует электромагнитов, необходимых в ЭЦР.

Традиционно используют следующие плазмообразующие газы: семейство фреонов $C_x H_y F(Cl)_z$, а также SiCl₄, SF₆, BCl₃ и BBr₃. Их основными недостатками являются:

- низкая экологическая чистота производства, проявляющаяся в негативном влиянии отходящих газов плазмохимических установок на состояние озонового слоя атмосферы;
- образование высокотоксичных продуктов плазмохимических реакций, особенно в присутствии кислорода;
- полимеризация и/или высаживание ненасыщенных продуктов плазмохимических реакций на стенках реактора и обрабатываемом материале [2]. Газообразные молекулярные галогены (F₂, Cl₂ и

Вг₂) свободны от этих недостатков, однако их применение осложнено высокой коррозионной активностью, неудобствами хранения и транспортировки. Кроме этого, высокие степени диссоциации молекулярных галогенов (и, соответственно, высокие концентрации атомов галогенов в плазме) затрудняют получение анизотропного профиля травления, что особенно критично при производстве субмикронных структур. Поэтому проблема поиска альтернативных галогенсодержащих плазмообразующих сред остается актуальной.

В последнее время большое внимание специалистов в области плазмохимической технологии уделяется галогеноводородам HX (X = F, Cl, Br, I).

Достоинствами этих газов являются отсутствие полимеризационных явлений и более низкие степени диссоциации по сравнению с плазмой молекулярных галогенов, что дает преимущество в анизотропии и селективности процесса при незначительной потере в скорости травления; лучшая равномерность и чистота процесса, достигаемые за счет химических реакций атомов водорода.

О результатах ИСП травления пленок GaN в (Cl₂/H₂/Ar)-плазме со скоростями травления около 7,5 нм/мин сообщается в работе [3]. Скорости травления росли с увеличением постоянного напряжения смещения, и профили травления были очень анизотропны с гладкой морфологией в широких пределах плазменных условий.

В работе [4] сообщается о ИСП травлении в (Cl_2/Ar) -плазме GaN, а также $Al_xGa_{1-x}N$ в зависимости от доли *х* алюминия. Скорость травления GaN была 500 нм/мин при мощности источника 500 Вт,

напряжении смещения — 250 В и рабочем давлении газа в камере 5 мТорр, а скорость травления $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ и $Al_{0,72}Ga_{0,28}N$ при тех же условиях была 450 нм/мин и 350 нм/мин, соответственно. То есть при увеличении мольной доли алюминия скорость травления уменьшается. Максимальная достигнутая скорость травления GaN была 700 нм/мин и 650 нм/мин для Al_{0 1}Ga_{0 9}N при 700 Вт, — 300 В и рабочем давлении газа в камере 6 мТорр. Были получены высоко анизотропные профили травления (отклонение боковой стенки от нормали к поверхности травления было менее 1°). Шероховатость поверхности AlGaN после травления (при 500 Вт, -160 В и рабочем давлении газа в камере 2 мТорр) была измерена с помощью электронного микроскопа и составляла менее 20 нм.

О травлении GaN на основе H_2 - и CH₄-содержащей плазмы сообщается в работе [5]. При использовании Cl₂/Ar/O₂ получена хорошая селективность травления для GaN и InGaN относительно AlGaN (до ~50) благодаря формированию оксида на AlGaN.

О низкоэнергетическом усовершенствованном электронном травлении (LE4) GaN впервые было сообщено в работе [6]. LE4-технология травления, которая зависит от взаимодействия низкоэнергетических электронов (<15 эВ) и химически активных частиц с поверхностью подложки. Такая технология травления приводит к минимальным поверхностным дефектам за счет незначительного импульса, передаваемого электронами подложке. При этом достигнутая скорость травления GaN составляла около 50 нм/мин в H_2 LE4-плазме и порядка 250 нм/мин в чистой Cl₂ LE4-плазме.

В работе [1] определены условия травления AlGaN структур без использования чистого Cl_2 в условиях плазмы ЭЦР. Найден способ охлаждения образца, позволяющий проводить травление структуры достаточно длительное время. Температура образца во время процесса не превышает 30 °С. Применение чистого Cl_2 сдерживается его токсичностью и высокой химической активностью, а его источником в плазмохимических процессах могут служить хлорсодержащие хладоны.

Травление образцов GaN проводили в плазме газовой смеси Ar + CF_2Cl_2 (хладон 12) при подаче напряжения самосмещения -100 В. Образец помещали на охлаждаемый столик. Максимальная скорость травления составила 60 нм/мин. Низкое рабочее давление (порядка 10^{-2} Па) позволило избежать загрузочного эффекта (уменьшения скорости травления с увеличением площади обрабатываемой поверхности).

Как показала практика при давлениях порядка миллиторр теплопроводность зазора между столиком и образцом сильно уменьшается, что сильно лимитирует теплоотвод от образца. При плохом теплоотводе образец достаточно быстро разогревается до температуры около 160 °С, что приводит к деструкции фоторезистивной маски и сильно ограничивает время обработки образца. Применение вакуумной теплопроводящей смазки между подложкодержателем и образцом позволило значительно увеличить время обработки образца, температура образца в течении всего цикла травления не превышала 27 °С с учетом того, что травление проходило с высоким напряжением смещения порядка —100 В.

Немаловажным параметром, характеризующим процесс травления, является текстурированность поверхности, т.е. изменение ее шероховатости после процесса травления. Для полупроводников группы A_3B_5 шероховатость поверхности после травления во многих случаях увеличивается. Использование плазмы ЭЦР-разряда и высокого напряжения самосмещения позволило улучшить показатели шероховатости, планаризовать поверхность. Исследование латеральных размеров структуры после травления не выявило их ухода от исходных значений, таким образом, можно сказать, что данный процесс травления ления является анизотропным.

В работе [7] отработаны технологические режимы анизотропного травления многослойных структур на базе GaN для нужд современной оптоэлектроники с использованием комбинированного индукционно-емкостного разряда в смеси метана с водородом. Получена скорость травления до 100 нм/мин и селективность относительно SiO₂ на уровне 6 : 1. Рабочее давление было в пределах $8 \cdot 10^{-4} ... 10^{-1}$ Topp. Подводимая ВЧ мощность изменялась в диапазоне 50...500 Вт. Выбор рабочего газа был обусловлен следующими соображениями. Скорость травления при использовании фторсодержащих газов очень низка, поскольку фтор не образует с галлием летучих соединений. Наибольшие скорости травления достигаются при использовании хлорсодержащих газов, однако в данном случае материалом маски являлся диоксид кремния, который хорошо травится атомами хлора, и получить необходимую селективность травления практически невозможно. Кроме того, высокая агрессивность хлорсодержащих газов и продуктов реакции предъявляет повышенные требования к химической стойкости оборудования и существенно снижает его ресурс.

В связи с этим в качестве травителя авторами были выбраны смеси на основе метана CH₄. Согласно литературным данным, при использовании метана в ИСП с подачей ВЧ потенциала на подложкодержатель достигается скорость травления 50...150 нм/мин, что является вполне приемлемым, поскольку для поставленной задачи означает время травления 5...10 мин. Наибольшая скорость травления достигается при давлении в камере 1...3 мТорр и потенциале электрода-подложкодержателя 200...300 В. Из этих соображений и выбирали режимы травления в описанных технологических процессах.

Таблица 1

Параметры режимов травления GaN

№ режима	Реагент	Давление в камере, мТорр	Подводимая мощность, Вт	Напряжение на индукторе, кВ	Постоянный потенциал подложко- держателя, В	Остаточное давление, мТорр	Время травления, мин	Скорость травления, нм/мин
1	$\begin{array}{c} \mathrm{CH}_4 + \mathrm{H}_2 \\ \mathrm{CH}_4 \\ \mathrm{CH}_4 \end{array}$	3	150	1,45	-240	0,02	15	20
2		6	200	1,05	-300	0,02	15	50
3		3	300	1,50	-220	0,04	20	100

Давление в камере составляло 3...6 мТорр, автосмещение подложки — около 250 В. Необходимо отметить, что выбранное давление находится в диапазоне наиболее эффективного плазмообразования, т. е. максимума зависимости плотности ионного тока из плазмы от давления. В табл. 1 приведены параметры наиболее характерных режимов травления.

Результаты экспериментальных исследований по травлению GaN в режиме реактивно-ионного плазменного травления на базе BЧ емкостного разряда и CBЧ разряда с использованием ЭЦР представлены в работе [8]. В качестве реагента использовали смеси газов Ar/H₂/Cl₂/CH₄. Образец для травления представлял собой сапфировую пластину, покрытую слоем GaN толщиной 3...6 мкм. Напряжение смещения на подложке составляло около –450 В, давление смеси газов — 20 мТорр, BЧ мощность — 150 Вт. Скорость травления была около 160 нм/мин.

В работе [9] описаны результаты экспериментальных исследований по травлению нитрида галлия в плазме, возбуждаемой ЭЦР с ВЧ смещением на подложку. Для травления использовали смеси газов Cl₂/Ar и CH₄/H₂/Ar. Травление хлорсодержащей смесью проходило со скоростью до 700 нм/мин. Скорость травления на смеси СН₄/H₂/Аг была значительно меньше и составила около 200 нм/мин. Давление в камере было 1...3 мТорр, при котором, по утверждению авторов, скорость травления максимальна. ВЧ мощность, расходуемая на процессы плазмообразования, изменялась от 50 до 1000 Вт. Мощность ВЧ смещения на электроде варьировалась от 50 до 450 Вт. Сравнивая результаты рассмотренных работ, можно сделать вывод, что уменьшение давления газовой смеси до оптимального значения обеспечивает увеличение скорости травления в несколько раз.

Фундаментальным исследованиям травления GaN посвящена работа [10]. Рассмотрено влияние на процесс травления энергии и массы ионов, плотности плазмы. Сделан вывод, что для того чтобы обеспечить приемлемые скорости травления, энергия ионов в режиме реактивно-ионного плазменного травления должна быть 100...350 эВ. Дальнейшее увеличение энергии ионов слабо влияет на скорость травления. Также в работе отмечено, что необходимым условием эффективного травления является наличие достаточно плотной плазмы, для получения которой широко используют индукционный разряд и разряд на базе ЭЦР.

Травлению нитрида галлия на базе индукционного разряда посвящены работы [11, 12]. Индукционный разряд, позволяющий создавать плотную плазму, в сочетании с ионной бомбардировкой обеспечивает хорошие результаты по травлению GaN в газовой смеси $CH_4/H_2/Ar$. Селективность травления маски из InN была равна ~6. Определены оптимальные параметры травления: мощность BЧ смещения на подложку, BЧ мощность для поддержания индукционного разряда.

Заключение

Рассматриваемые технологии еще не вышли за пределы стен лабораторий. Учитывая, что время становления технологического процесса не меньше 5 лет, с уверенностью отнесем описанные выше технологии к разряду ближайшей перспективы.

В табл. 2 и 3 собрано большинство известных к настоящему времени результатов по травлению нитридов галлия, алюминия и индия [7]. В резуль-

Таблица 2 Результаты по травлению нитридов галлия, алюминия и индия

в ВЧ разряде емкостного типа								
Газовая смесь	Напряжение или мощность	Скорость травления, нм/мин	Материал маски					
CHF ₃	100500 Вт	520 (GaN)	Shipleyl813					
C ₂ C1F ₅	100500 Вт	520 (GaN)	Shipleyl813					
BCl ₃	0,30,9 Вт/см ²	1573 (AIGaN)	Ni					
SiCl ₄ /SiF ₄	-400 B	50 (GaN)	Нет данных					
Cl ₂ /Ar	450 Bt	280 (GaN) 20 (AIN) 20 (InN)	Resist					
CH ₄ /H ₂ /Ar	450 Bt	40 (GaN) 35 (AIN) 30 (InN)	Resist					
HBr/H ₂ /Ar	-400 B	4060 (GaN)	AZ5214, Ni/SiO,					

Таблица 3

Результаты по травлению нитридов галлия, алюминия и индия в разрядах с высокой плотностью плазмы (ИСП — ВЧ разряд индукционного типа,

ЭЦР — СВЧ разряд с электронным циклотронным резонансом, MERIE — магнетронный разряд)

Газовая смесь	Тип разряда	Скорость травления, нм/мин	Мощ- ность, Вт	Напряже- ние сме- щения, В
BC1 ₃	MERIE	350(GaN)	0,5Вт/см ²	-75
SiCl ₄	ЭЦР	96(GaN)	300	-280
Cl ₂	ИСП	400(GaN) 200(A1N) 220(InN)	500	-250
Cl ₂	ИСП	120(GaN) 20(A1N) 480(InN)	1500 1500 1000	-100
BCl ₃	ИСП	300(GaN) 220(A1N) 260(InN)	500	-250
C1 ₂ /BC1 ₃	ИСП	850(GaN)	600	-120
C1 ₂ /CH ₄ /H ₂	ЭЦР	234(GaN) 96(A1N) 230(InN)	850 (170°C)	-180
HI/H ₂	ЭЦР	110(GaN) 125(A1N) 100(InN)	1000	-150
HBr/H ₂	ЭЦР	90(GaN) 70(A1N) 20(InN)	1000	-150
ICI	ЭЦР	130(GaN) 70(A1N) 115(InN)	1000	-275
CC1 ₂ F ₂	ЭЦР	30(GaN) 9(A1N) 9(InN)	200	-250
CH ₄ /H ₂	ЭЦР	7,5 (GaN) 2,5 (AlN) 10(InN)	200	-300
CH ₄ /H ₂	ИСП	125(GaN) 20(A1N) 125(InN)	500	-225

тате анализа этих результатов были сделаны следующие выводы.

1. В качестве газа-травителя целесообразно использовать хлор или метилсодержащие газы.

2. Для достижения приемлемой скорости травления необходимо использовать разряды с высокой

плотностью плазмы (индукционный разряд, разряд с ЭЦР), применение ВЧ разряда емкостного типа нецелесообразно.

3. Для разрыва достаточно прочной связи в кристаллической решетке нитрида галлия необходима бомбардировка ионами высоких энергий (как минимум 200...300 эВ).

4. Для достижения высокой скорости травления рабочее давление должно быть достаточно низким (1...3 мТорр).

Список литературы

1. Полушкин Е. А., Холопова Ю. В., Антонова Н. Е., Шаповал С. Ю. Мезаструктуры в AlGaN с применением ЭЦРплазменного травления // Тезисы докладов 8-й Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы. СПб: Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН. 2011. С. 255.

2. Ефремов А. М., Светцов В. И. Плазма в галогенводородах: свойства и перспективы применения в технологии микро- и наноэлектроники // Сб. трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет. 2008. Том 1. С. 391.

3. Shul R. J., Ashby C. I., Rieger D. J., Howard A. J., Pearton S. J., Abemathy C. R., Vartuli C. B., Barnes P. A., Davis P., Connatser R. Plasma chemistry dependent ECR etching OF GaN // MRS Proceedings. 1995. Vol. 395. P. 751.

4. Shul R. J., McClellan G. B., Pearton S. J., Abernathy C. R., Constantine C., Barratt C. Comparison of dry etch techniques for GaN // Electronics Letters. 1996. Vol. 32 (15). P. 1408–1409.

5. Khan F. A., Zhou L., Ping A. T., Adesida I. Inductively coupled plasma reactive ion etching of $Al_xGa_{1-x}N$ for application in laser facet formation // J. Vac. Sci. Technol. 1999. Vol. B17 (6). P. 2750–2754.

6. Gillis H. P., Martin K. P., Choutov D. A. Low Energy electron Enhanced Etching (LE4) of III-N Materials // GaN and Related Materials II. New York: Gordon and Breach Science Publishers. 2000. Chapter 16. P. 663–675.

7. Дудин С. В. Плазменное травление гетероструктур на основе нитрида галлия при изготовлении оптоэлектронных устройств // Физическая инженерия поверхности. 2006. Том 4, № 1–2. С. 117–123.

8. Franz G., Rinner F. Reactive ion etching of GaN and GaAs: radially uniform processes for rectangular, smooth sidewalls // J. Vac. Sci. Technol. 1999. Vol. A17. P. 56–61.

9. Pearton S. J., Vartuli C. B., Lee J. W., Hong S. M., MacKenzie J. D., Abemathy C. R., Shul R. J. ICl/Ar electron cyclotron resonance plasma etching of III–V nitrides // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 1426–1428.

10. **Pearton S. J., Shul R. J., Fan Ren.** A Review of Dry Etching of GaN and Related Materials // MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research. 2000. Vol. 5. P. 11.

11. Hyun Cho, Hahn Y. B., Hays D. C. et al. Inductively Coupled Plasma Etching Of Ill-Nitrides In Cl_2/Xe , Cl_2/Ar and Cl_2/He // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1999. Vol. 4S1. P. G6.56.

12. Eddy C. R. Etch processing of III–V nitrides // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1999. Vol. 4S1. P. G10.5.

Элементы МНСТ

УДК 621.38.049.77

И. В. Годовицын, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., В. В. Амеличев, канд. техн. наук, нач. лаб., В. В. Панков, ст. науч. сотр., А. Н. Сауров, чл.-корр. РАН, директор НПК "Технологический центр "МИЭТ", г. Москва, e-mail: iog@tcen.ru

МИНИАТЮРНЫЙ ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ДАВЛЕНИЯ С ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

Поступила в редакцию 16.02.2012

Описана разработка технологического маршрута и изготовление миниатюрного преобразователя давления на КНИ-структуре, предложенного ранее. Преобразователь имеет тензорезисторы из монокристаллического кремния и мембрану из поликристаллического кремния. Структура преобразователя формируется с помощью технологии поверхностной микрообработки с применением односторонней обработки пластины. Изготовлены два варианта преобразователя — с кольцевым концентратором напряжений на мембране, сформированным из пассивирующего слоя толщиной 1,2 мкм, и без концентратора. Проведены измерения основных параметров преобразователя при температуре +20, -50 и +60 °С. Оба варианта демонстрируют чувствительность около 24 мВ·(В·атм)⁻ Проведен анализ параметров преобразователей с точки зрения влияния технологических факторов.

Ключевые слова: миниатюрные преобразователи давления, технология поверхностной микрообработки

Введение

Миниатюрные тензорезистивные преобразователи давления позволяют создавать приборы с уникальными характеристиками и возможностями. Преимущества миниатюрных преобразователей перед традиционными проявляются при тех применениях, где предъявляются жесткие требования к габаритным размерам, массе и энергопотреблению. Среди этих применений необходимо отметить имплантируемые датчики давления [1—3], системы распределенного измерения давления [4—7], зонды для измерения давления в труднодоступных местах [8]. Однако достоинства миниатюрных тензорезистивных преобразователей во многом нивелируются их недостатками, главный из которых — низкая чувствительность, обусловленная использованием в качестве материала тензорезисторов поликристаллического кремния, имеющего невысокий коэффициент тензочувствительности (30—45) [9]. Как результат, разница в чувствительности миниатюрного и традиционного преобразователей давления может достигать 10 раз [11—14]. Перспективы миниатюрных тензорезистивных преобразователей давления во многом связаны с увеличением чувствительности до значений 10...15 мВ/В/атм, характерных для традиционных кремниевых интегральных преобразователей давления (ИПД).

Конструкция и технология миниатюрного тензорезистивного преобразователя давления на КНИ-структуре

В статье [15] для достижения чувствительности миниатюрного преобразователя, сравнимой с чувствительностью традиционного, предложено использование монокристаллического кремния в качестве материала тензорезисторов (рис. 1). Для изготовления преобразователя используется КНИ-структура (кремний-на-изоляторе). Тензорезисторы формируются из рабочего слоя КНИ-структуры. Мембрана миниатюрного преобразователя формируется из поликристаллического кремния. От подложки тензорезисторы изолированы слоем разделительного диэлектрика КНИ-структуры. Анероидная коробка преобразователя формируется путем удаления жертвенного слоя через латеральные каналы с последующим их "запечатыванием" в вакууме, за счет чего обеспечивается чувствительность преобразователя к абсолютному давлению.

В предлагаемой конструкции сочетаются достоинства традиционных и миниатюрных преобразователей давления. Использование тонкой поликремниевой мембраны позволяет достичь маленьких размеров чувствительного элемента. Тензорезисторы из



Рис. 1. Конструкция преобразователя давления на КНИ-структуре

монокристаллического кремния обеспечивают высокую чувствительность преобразователя.

Формирование структуры преобразователя проводится с помощью технологии поверхностной микрообработки кремния, с применением односторонней обработки пластины. На рис. 2 приведены основные этапы разработанного технологического маршрута.

На первом этапе на КНИ-пластине (рис. 2, а), из рабочего слоя КНИ-пластины с помощью фотолитографии и плазмохимического травления формируют тензорезисторы. Перед формированием тензорезисторов проводится легирование рабочего слоя бором и отжиг примеси. Для изолирования тензорезисторов от мембраны проводится осаждение слоя Si_3N_4 (рис. 2, б). На следующем этапе проводится осаждение слоя поликристаллического кремния, из которого впоследствии формируется мембрана, и выполняется высокотемпературный отжиг для уменьшения внутренних механических напряжений. С помощью плазмохимического травления в поликремнии формируется окно, через которое будет удаляться жертвенный слой (рис. 2, в). Далее с помощью раствора плавиковой кислоты удаляется жертвенный слой, и окно травления "запечатывается" путем осаждения слоя диэлектрика, в результате чего формируется анероидная коробка преобразователя (рис. 2, г). На следующем этапе плазмохимическим Подложка Разделительный Рабочий слой Тензорезисторы Слой Si₃N₄ спой Si S a) б) Слой поли-Si Окно травления Осажденный SiO₂ Вакуумированная полость z) в) Металлизация Контактные окна s S 2) e)

Рис. 2. Основные этапы технологического маршрута преобразователя давления



гис. 3. Миниатюрный преооразователь на Кпи-структуре: a — общий вид; δ — разрез структуры тензорезистора

травлением формируются контактные окна к тензорезисторам (рис. 2, ∂). На завершающем этапе изготовления проводится осаждение пассивирующего слоя и формирование металлизации (рис. 2, e).

С использованием разработанного технологического маршрута были изготовлены эксперимен-

Таблица 1

0			~	
Эсновные	параметры	структуры	преобразователя	

Параметр структуры	Значение, мкм
Толщина мембраны Внутренний/внешний радиус мембраны Толщина разделительного слоя (зазор между мембраной и подложкой)	1,2 20/80 0,4
Толщина тензорезистора Толщина изолирующего слоя Толщина пассивирующего слоя	0,4 0,1 1,2

тальные образцы миниатюрного тензорезистивного преобразователя давления на КНИ-структуре (рис. 3). В табл. 1 приведены основные параметры структуры преобразователя, реализованного на кремниевом кристалле размером 2 × 2 мм.

Для проведения измерений 12 штук экспериментальных образцов миниатюрного преобразователя типа "1" и типа "1К" были собраны в корпус TO-5. Тип "1К" отличается от типа "1" наличием кольцевого концентратора напряжений, сформированного на мембране из слоя пассивирующего диэлектрика толщиной 1,2 мкм. Расположение концентратора на мембране схематично показано на рис. 4. На рис. 5 приведена фотография кристалла преобразователя в корпусе.

Измерения экспериментальных образцов проводили при следующих условиях:

• температура: +20, -50 и +60 °С;

давление от 0...100 кПа.



Рис. 4. Схема расположения концентратора на мембране миниатюрного преобразователя



Рис. 5. Кристалл миниатюрного преобразователя в корпусе ТО-5

Результаты измерений параметров миниатюрного преобразователя приведены в табл. 2. Полученные значения, усредненные по группе измеряемых параметров, приведены в сравнении с расчетными данными и параметрами преобразователя ИПД-4, серийно выпускавшегося в НПК "Технологический центр" МИЭТ в 1990—1995 гг. ИПД-4 изготовляли по традиционной объемной технологии микрообработки кремния и он имел в составе конструкции четыре активных тензорезистора, объединенных в полную мостовую схему [16].

Анализ результатов измерения

Из результатов измерений, представленных в табл. 2, видно, что оба типа миниатюрного преобразователя имеют чувствительность выше, чем у традиционного преобразователя ИПД-4. Высокая чувствительность изготовленных преобразователей — это результат использования в конструкции миниатюрного преобразователя рабочего слоя монокристаллического кремния для формирования тензорезисторов с определенной концентрацией бора и применения оптимальной топологии тензорезисторов [15].

Как можно видеть из табл. 2, измеренные значения чувствительности превышают значения, полученные с помощью расчета. Конструкция "1К" демонстрирует высокую чувствительность, в 2,5 раза превышающую расчетное значение. Так как конструкция "1К" отличается от конструкции "1" только наличием концентратора из слоя осажденного SiO_2 , повышение чувствительности может быть объяснено наличием встроенных сжимающих напряжений в слое SiO₂. Встроенные сжимающие напряжения со значениями 300...500 МПа типичны для слоев SiO₂, получаемых с помощью осаждения [17]. Наличие сжимающих напряжений в мембране увеличивает ее деформацию и, соответственно, механические напряжения при приложении давления [18]. Бо́льшая деформация мембраны также подтверждается значением нелинейности, которая напрямую связана с величиной выходного сигнала преобразователя — нелинейность у "1К" также в 2,3 раза больше расчетной.

Измерения показали высокую нелинейность выходной характеристики у преобразователя типа "1" (табл. 2). Высокая нелинейность характерна для миниатюрных преобразователей [10, 12, 13] и обусловлена соотношением длины тензорезистора и планарного размера мембраны, которое у миниатюрных преобразователей давления составляет 1:4-1:6 против 1:15-1:20 у традиционных. Также источником высокой нелинейности могут выступать различные условия деформации для одинаковых тензорезисторов.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что измеренные значения ТК0 преобразователей существенно превышают расчетные значения. Данный коэффициент определяется изменением сопротивления тензорезисторов от температуры, и в общем случае зависит от разницы в конструкции активных и пассивных тензорезисторов, в частности от условий температурного расширения [19]. Однако на данный параметр также существенное влияние оказывают технологические факторы рассовмещение топологических слоев, уход размеров во время технологических операций и др. Вероятно технологические факторы сыграли решающую роль в увеличении ТК0. Учет всех технологических факторов при расчете параметров преобра-

Таблица 2

		Пр				
№ п/п	Параметр	тиг	т "1"	тип	ИПД-4 [16]	
,		расчет	измер.	расчет	измер.	
1 2 3 4	Чувствительность при +20 °С, мВ · (В · атм) ⁻¹ ТКЧ, %/10 °С ТК0, %/10 °С Коэффициент нелинейности, %	$ 15,4 \\ -4,2 \\ -0,2 \\ 1,5 $	24,6 -2,03,2 -3,74,8 5,2	9,7 -3,6 -0,7 0,6	23,9 -2,43,6 -3,64,8 1,4	11,916,6 -1,82,5 <0,1 <0,2

Параметры преобразователей давления на КНИ-структуре

зователя с использованием трехмерной модели представляет собой достаточно трудоемкую задачу, требующую длительного времени для решения.

Значение ТКЧ преобразователя определяется зависимостью коэффициента тензочувствительности π44 от температуры и зависит от типа и концентрации примеси. Измерения показали, что значения ТКЧ преобразователя имеют меньшие значения, но все же достаточно близки к расчетным (табл. 2). В изготовленных преобразователях используется бор, концентрация которого находится в диапазоне $(5...8) \cdot 10^{18}$ см⁻³ [15]. Зависимость коэффициента тензочувствительности π44 от температуры для равномерно легированного кремния более крутая, чем для неравномерно легированного [19], что в расчете привело к высоким значениям ТКЧ. Наиболее вероятной причиной уменьшения ТКЧ являются технологические факторы

В целом, результаты измерений позволяют сделать вывод о том, что в соответствии с особенностями конструкции разработанный преобразователь демонстрирует черты как традиционных, так и миниатюрных преобразователей давления. Полученные значения чувствительности и ТКЧ изготовленных преобразователей близки к значениям этих параметров традиционных преобразователей типа ИПД. В то же время нелинейность выходной характеристики и ТКО имеют высокое значение, что характерно для миниатюрных преобразователей. Высокая чувствительность является несомненным достоинством разработанного преобразователя. Небольшие габаритные размеры и высокая чувствительность делает разработанный преобразователь перспективным для создания малогабаритных систем контроля давления.

Заключение

В результате разработки новой конструкции миниатюрного преобразователя давления на КНИ-структуре и исследования ее характеристик были установлены высокие технико-экономические показатели и пригодность к построению малогабаритных систем контроля давления. Разработанный преобразователь имеет тензорезисторы из монокристаллического кремния, формируемые из рабочего слоя КНИ-структуры, и мембрану из поликристаллического кремния. Такая конструкция позволяет совместить достоинства традиционных и миниатюрных преобразователей давления — высокую чувствительность и небольшие габаритные размеры. Структура преобразователя формируется с помошью технологии поверхностной микрообработки.

Измерения экспериментальных образцов проводили при следующих условиях:

- температура: +20 °C, -50 °C и +60 °C; •
- давление от 0 до 100 кПа.

Тип "1К" отличается от типа "1" наличием кольцевого концентратора напряжений, сформированного на мембране из пассивирующего слоя SiO₂ толщиной 1,2 мкм.

Оба типа изготовленного преобразователя имеют высокую чувствительность (около 24 мB \cdot (B \cdot atm)⁻¹), сравнимую с чувствительностью традиционного преобразователя типа ИПД-4. Значения чувствительности и ТКЧ изготовленных преобразователей близки к расчетным значениям. Отмечено влияние технологических факторов на ТКО и нелинейность преобразователя.

Представленные результаты получены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр".

Список литературы

1. Cote G. L., Lee R. M. and Pishko M. V. Emerging Biomedical Sensing Technologies and Their Applications // IEEE Sensors Journal. June 2003. Vol. 3. P. 251–266.

2. Lekkala J. Wireless biomedical sensing: challenges and opportunities // Biomedical sensors: Foresight Wokshop IV. June 2006, Tampere, Finland. 3. Saliterman S. Fundamentals of BioMEMS and Medical

Microdevices // Bellingham, WA: SPIE Press, 2006.

4. Годовицын И. В., Парменов Ю. А. Матричные тактильные датчики: применение и технологии // Зарубежная электронная техника. 1996. № 3. С. 109-126.

5. Takao H., Sawada K. and Ishida M. Multifunctional Smart Tactile-Image Sensor with Integrated Arrays of Strain and Temperature Sensors on Single Air-Pressurized Silicon Diaphragm // Dig. Tech. Papers of Transducers'05. P. 45-48.

6. Sugiyama S., Kawahata K., Abe M., Funabashi H., and Igarashi I. High-resolution silicon pressure imager with CMOS processing circuits // Proc. of Transducer'87. 1987. P. 444-447.

7. Esashi M., Sugiyama S., Ikeda K., Wang Y. and Miyashita H. Vacuum-Sealed Silicon Micromachined Pressure Sensors // Proc. of the IEEE, 86. 1998. P. 1627-1639.

8. http://www.mate.tue.nl/mate/showabstract.php/10613

9. French P. J. Polysilicon: a versatile material for Microsystems // Sensors and Actuators, A99. 2002. P. 3-12.

10. Lisec T., Stauch H., Wagner B. Surface-Micromachined piezo-resistive pressure sensors // Sensors Kongress-Band. 1995. P. 21–25. 11. Kalvesten E., Smith L., Tenerz L., Stemme G. The first

surface micromachined pressure sensors for cardiovascular pressure measurements // Proc. of the 11th Annual International Workshop on Micro-Electro-Mechanical Systems, Heidelberg, Germany, 1998. P. 574-579.

12. Eaton W. P., Smith J. H. Characterization of a surface micromachined pressure sensor array // Proc. Of SPIE Micromachining and Microfabrication Symposium, Austin, TX. 1995. Vol. 2642. P. 256-264.

13. Eaton W. P., Smith J. H. Planar surface-micromachined pressure sensor with a sub-surface, embedded reference pressure cavity // Proc. Of SPIE Micromachined Devices and Compo-nents, Austin, TX. 1996. Vol. 2882.

14. Melvas P., Kalvesten E., Stemme G. A miniaturized leverage beam pressure sensors with passive temperature compensation // MME. 2001. September. P. 163-166.

15. Годовицын И. В. Перспективная конструкция миниатюрного тензорезистивного преобразователя давления // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 10. С. 2-8.

16. Зимин В. Н., Данилова Н. Л., Панков В. В., Шабратов Д. В. Базовые конструкции интегральных тензопреобразователей на ряд давлений от 0,01 до 40 МПа // Датчики и системы. 1999. № 2. С. 52—55.

17. Bhushan B., Murarka S. P., Gerlach J. Stress in silicon dioxide films deposited using chemical vapor deposition techniques and the effect of annealing on these stresses // J. Vacuum Science and Technology. 1990. Sept. — Ост. 8 (5). Р. 1068—1074. 18. Тимошенко С. П., Войновский-Кригер С. Теория пластин и оболочек. М.: Наука, 1966. 436 с.

19. Ваганов В. И. Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983. 136 с.

УДК 621.315.592

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., Н. А. Кульчицкий², д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com, А. А. Мельников², д-р физ.-мат. наук, проф., С. Н. Несмелов¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., С. М. Дзядух¹, канд. физ.-мат. наук., мл. науч. сотр. ¹Томский государственный университет ²Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет)

ФОТОПРИЕМНИКИ И ФОТОПРИЕМНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 0,19...1,1 МКМ НА ФОТОДИОДАХ ИЗ КРЕМНИЯ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ InGaN

Поступила в редакцию 20.02.2012

Проведен анализ современного состояния и тенденций развития фотоприемников и фотоприемных устройств для спектрального диапазона 0,19...1,1 мкм на основе кремниевых p—n- и p—i—n-фотодиодов и фотодиодов на основе твердых растворов InGaN.

Ключевые слова: фотоприемники, фотоприемные устройства, кремниевые фотодиоды, p—i—n-фотодиоды, твердые растворы InGaN

Кремниевые фотодиоды широко применяются в спектральном диапазоне до 1,1 мкм и даже используются в качестве детекторов рентгеновских лучей и гамма-излучения. Основными типами кремниевых фотодиодов являются:

- *p*—*n*-переходы, которые обычно создаются с помощью диффузии (также используется ионная имплантация);
- *p—i—n*-переходы (вследствие более толстой активной области они обладают лучшим откликом в ближней ИК спектральной области); ультрафиолетовые фотодиоды и фотодиоды, действующие в синей области видимого спектра, а также лавинные фотодиоды [1]. В последние годы уделяется внимание созданию фотодиодов на основе твердых растворов InGaN, преимущества которых заключаются в дополнительной гибкости при управлении граничной длиной волны путем управления составом твердого раствора, а при использовании квантовых ям шириной ямы и составом в яме.

Кремниевые фотодиоды с *p*-*n*-переходом

В планарной структуре фотодиода (полученного диффузией или имплантацией), поперечное сечение которого показано на рис. 1, *a*, высоколегирован-

ная p^+ -область очень тонкая (обычно около 1 мкм) и она покрывается тонкой диэлектрической пленкой (SiO₂ или Si₃N₄), которая служит как антиотражающий слой. Диффузионный переход может быть сформирован введением как примеси *р*-типа, такой как бор, в подложку из объемного кремния *п*-типа, так и примеси *п*-типа (например, фосфора) в слой объемного кремния *р*-типа. Для формирования омического контакта необхолима лиффузия другой примеси (часто используется техника имплантации) с обратной стороны подложки. Контактные площадки наносятся с фронтальной стороны активной области и с обратной стороны и полностью покрывают поверхность. Антиотражающее покрытие снижает отражение излучения с заданной длиной волны. Неактивная область сверху покрывается толстым защитным слоем SiO₂. В зависимости от применения используются различные конструкции фотодиодов. При изменении толщины подложки из объемного материала можно управлять скоростью отклика и чувствительностью фотодиода.

Фотодиоды могут действовать как в отсутствие смещения (фотовольтаический режим), так и при обратном смещении (фотодиодный режим) (рис. 2). Функцией усилителей является простое преобразование тока в напряжение (фотодиод действует в режиме короткого замыкания). Выбор режима за-



a - c p - n-переходом; $\delta - c$ барьером Шоттки [1]



Рис. 3. Типичные зависимости чувствительности по току от длины волны для различных типов планарных диффузионных кремниевых фотодиодов, в том числе с повышенной чувствительностью в синей и УФ областях спектра [3]

висит от требований к быстродействию и определяется допустимым значением темнового тока. Фотовольтаический режим предпочтителен, когда фотодиод используется в области до 350 кГц, а также при ультранизком уровне освещения. Применение фотодиодного режима может существенно улучшить скорость отклика и линейность отклика прибора. Это связано с увеличением ширины области обеднения и, следовательно, с уменьшением емкости перехода. Недостатком фотодиодного режима является увеличение темнового и шумового токов.

Типичные спектральные характеристики планарных диффузионных фотодиодов показаны на рис. 3. Постоянная времени кремниевого фотодиода с p-n-переходом обычно ограничена *RC*-постоянной, а не скоростью, присущей процессу детектирования (дрейф и/или диффузия), и составляет примерно микросекунды. Обнаружительная способность обычно принимает значения между $5 \cdot 10^{12}$ и 10^{13} см · Гц^{0,5}/Вт и, как правило, ограничена шумами усилителя при малой площади детектора.

ЗАО "Техноэксан" производит фотодиоды оптимизированные для диапазона 280...1100 нм, особенность которых состоит в том, что они обладают меньшей удельной емкостью [2]. Данные фотодиоды не рекомендуется использовать для детектирования длин волн короче 280 нм из-за риска деградации под УФ излучением в диапазоне длин волн 190...280 нм. В табл. 1 показаны основные параметры, а на рис. 4, *а* изображены типовые спектральные характеристики данных фотодиодов.

Кремниевые фотодиоды (ФД) разрабатываются в лаборатории квантоворазмерных наногетероструктур ФТИ им. А. Ф. Иоффе уже более 25 лет. В ЗАО "Техноэксан" с участием специалистов этой лаборатории освоен их выпуск. Благодаря своим высоким техническим характеристикам они широко используются в таких областях научного и промышленного приборостроения, как фотометрия, спектрометрия, пирометрия, вакуумметрия, а также в метрологии.

Производимые ЗАО "Техноэксан" фотодиоды обладают стабильностью в УФ диапазоне. Их применяют как опорные детекторы в системах с лампами вспышками УФ диапазона. Благодаря стабильности параметров эти фотодиоды используются как вторичные эталоны в диапазоне 190...1100 нм. В табл. 2 показаны основные параметры, а на рис. 4, δ представлены типичные спектральные характеристики данных фотодиодов. Фотодиод ФДУК-10УТ имеет особенность в конструкции активной области, которая состоит из пары фотодиодов размером 5 × 5 мм.

Все диоды обладают хорошей чувствительностью в указанном диапазоне длин волн. Максимум чувствительности почти всех фотодиодов приходится на длину волны 960 нм, и лишь ФДУК-2УП обладает максимальной чувствительностью на длине волны 650 нм.

Таблица 1

Тип фотодиода	Площадь активной области, мм ²	Длина волны в максимуме чувстви- тельности, нм	Чувстви- тельность при $\lambda = \lambda_{max}$ $S_{\lambda,}, A/BT$	Сила темнового тока при <i>U_R</i> = 10 мВ, пА	Время нарастания сигнала, мкс (620 нм, 1 кОм, U _R = 0 B)	Емкость, п Φ ($f = 1 \ M\Gamma$ ц, $U_R = 0$ B)
ФДУК-200	314	900	0,3	100	<100	2000
ФДУК-100	100	900	0,3	100	<23	700
ФДУК-10	25 (одного фотодиода)	880	0,4	50 (одного фотодиода)	<6	600 (одного фотодиода)
ФДУК-2	49	880	0,4	60	<7	800
ФДУК-11	25	880	0,4	20	<6	600

Параметры фотодиодов, оптимизированных для диапазона 280...1100 нм [2]



Рис. 4. Типичные спектральные характеристики фотодиодов: *a* — ФДУК-200, ФДУК-4, ФДУК-2, ФДУК-11, ФДУК-11-1 [2]; *б* — ФДУК-100У, ФДУК-100УС, ФДУК-13У, ФДУК-2У, ФДУК-100УТ, ФДУК-2УТ, ФДУК-2УП [2]

Таблица 2



Тип фотодиода	Площадь активной области, мм ²	Длина волны в максимуме чувстви- тельности, нм	Чувствительность при $\lambda = \lambda_{max}$ $S_{\lambda,}, A/BT$	Сила темново- го тока при $U_R = 10$ мВ, пА	Время нарас- тания сигна- ла, мкс*	Емкость, п Φ ($f = 1 \text{ М} \Gamma \mu$, $U_R = 0 \text{ B}$)
ФДУК-100УТ ФДУК-10УТ	78,5 25 (одного фотодиода)	960 960	0,5 0,5	100 80 (одного фотодиода)	≤12 ≤6	6000 1500 (одного фотодиода)
ФДУК-2УТ ФДУК-2УП ФДУК-11УТ	38,4 38,4 25	960 650 960	0,5 0,28 0,5	80 200 50	≤2 ≤10 ≤6	2500 5000 1500
ФДУК-5У	4,9	960	0,45	10	≤0,8	290

* При следующих параметрах фотодиода: 620 нм, 1000 Ом, $U_R = 0$ В. Все диоды обладают хорошей чувствительностью в указанном диапазоне длин.



Рис. 5. Типичная спектральная характеристика фотодиодов серии УВ [4] (*a*); зависимости величины отклика от поглощенной мощности на длине волны 121 нм [2] (*б*)

ЗАО "Техноэксан" также производит фотодиоды, обладающие широким спектральным диапазоном 0,02...1100 нм (диапазон энергий квантов 1,13...60 000 эВ), которые предназначены для использования одновременно в ближнем инфракрасном, видимом, UV, DUV, XUV диапазонах, а также в мягком рентгене. Все фотодиоды данной серии, кроме ФДУК-100УВ и ФДУК-100УВZr/Si, с фильтром для 13 нм являются p-i-n-фотодиодами. Эти два типа фотодиодов ФДУК-100УВ имеют площадь активной области 100 мм², темновой ток \leq 1 нА при смещении 10 мВ, емкость 8 нФ в отсутствие постоянного смещения, а время нарастания сигнала составляет 5 мкс.

На рис. 5, а изоизображена типичная спектральная характеристика фотодиодов серии УВ. Особен-

Кремниевые фотодиоды общего назначения [5]

The C	Спектральный	Сила темнов	Интегральная токовая	
Тип приоора	диапазон, мкм	при <i>T</i> = 20 °С	при T _{max}	чувствительность
КФДМ / КФДМ гр. А/КФДМ гр. Б	0,41,1	1,0 / 0,1 / 0,1	3,5/2,0/2,0	0,75 • 10 ⁻² мкА/лк
ФД-7К гр. А/ФД-7К гр. Б	0,41,1	5	30	6 мА/лм
ФД-24К	0,41,1	2,5	30	5 мА/лм
ФД-8К гр. 1690/ФД-8К гр. 1691	0,41,1	1,0/3,0	2,0/7,0	4,2 · 10 ⁻³ мкА/лк
ФД-10К	0,41,1	1	7	0,7 · 10 ⁻² мкА/лк 0,5 · 10 ⁻² мкА/лк
ФД-10К гр. А	0,41,1	1	2	0,8 · 10 ⁻² мкА/лк 0,6 · 10 ⁻² мкА/лк
ФД-23 К	0,41,1	0,1	—	0,7 · 10 ⁻² мкА/лк
ФД-20-31 К	0,41,1	0,1	1	3,6 < Si < 5,0 мА/лм 4 < Si < 5,5 мА/лм
ФД-21 КП	0,41,1	0,017	0,6	3,3 мА/лм
ФД-265	0,41,1	0,1	2	7,5 • 10 ⁻³ мкА/лк
ФД-265-01	0,41,1	0,005	1	2 · 10 ⁻² мкА/лк
ФД-265-02	0,41,1	0,005	2	4 · 10 ^{−2} мкА/лк
ФД-320/ФД-320-01	0,41,1	0,05	_	0,12 · 10 ⁻² /3,5 · 10 ⁻² мкА/лк

ностью фотодиодов данной серии является то, что они показывают отличную стабильность характеристик при облучении квантами с энергией 150...300 эВ. Стабильность характеристик подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 5, б.

Более 70 лет ОАО "Московский завод "Сапфир" является ведущим в России серийным производителем оптоэлектронных приборов [5]. В настоящее время выпускаются полупроводниковые ИК фотоприемники и фотоприемные устройства на основе Si, Ge, InSb и CdHgTe, предназначенные для систем тепловидения, теплопеленгации, систем автоматики военного и гражданского применения. В табл. 3 приводятся характеристики кремниевых фотодиодов общего назначения, чувствительные в спектральном диапазоне 0,4...1,1 мкм, выпускаемых на данном предприятии.

ОАО "ЦКБ "Ритм" (Украина) ведет серийное производство фотоприемников, фотоприемных и прочих устройств на основе кремния, германия, сульфида и селенида свинца, фосфида галлия, охватывающих диапазон длин волн оптического излучения от ультрафиолетовой до инфракрасной областей спектра (0,2...5,0) мкм [6]. В работе [7] приводятся спектральные характеристики выпускаемых серийных кремниевых ФД, которые обладают наибольшей чувствительностью в видимой и ближней ИК области (рис. 6, *a*). Спектральная область чувствительности ФД "Квант" и ФД "Квант-1" специально расширена до 190 нм повышением концентрации бора в легированной p^+ -области структуры.

Перспективным является использование в качестве активного электрода электропроводного слоя оксида металла, поэтому были изготовлены по-





1 — ФД "Квант"; 2 — ФД "Квант-1"; 3 — ФД-288В, ФД-337А, УФД01; "Порог"; 4 — ФД-288А, Б, ФД-307 [7] (*a*); типичная спектральная характеристика фотодиода на основе монокристаллического фосфида галлия (ФД "Синева") [8] (*б*)

Таблица 4

Параметры	многоэлементных	кремниевых	<i>p</i> - <i>n</i> -фотодиодов	[9]	
-----------	-----------------	------------	---------------------------------	-----	--

Обозначение ФД	Спектральный диапазон, мкм	Токовая монохроматическая чувствительность, А/Вт (λ, мкм)	Темновой ток Φ ЧЭ, нА $(U_{\rm CM}, B)$	Размер ФЧЭ, мм × мм	Число ФЧЭ, шт.	Конструктивное исполнение
ФД 304М-01, -02	0,41,05	0,15 (0,4)	0,1 (1)	0,7 × 7,0	34	Герметичный, металлостеклян- ный корпус, линейка
ФД 305М	0,41,1	0,4 (0,9)	_	0,19 × 20	48	Герметичный, металлостеклян- ный корпус, линейка
ФД 321М гр. 1	0,381,1	0,36 (0,63)	0,05 (0,01)	$1,4 \times 4$	16	Негерметичный, линейка
ФД 321М-01 гр. 1	0,381,1	0,36 (0,63)	0,05 (0,01)	$1,3 \times 4$	16	Негерметичный, линейка
ФД 321М-02 гр. 1	0,381,1	0,36 (0,63)	0,02 (0,01)	$0,6 \times 4$	32	Негерметичный, линейка
ФД 321М-04 гр. 1	0,381,1	0,36 (0,63)	0,01 (0,01)	$1,3 \times 2$	16	Негерметичный, линейка
ФД "Гранит"	0,251,1	0,18 (0,4)	0,6 (5)	0,6 × 1,2	36	Негерметичный

верхностно-барьерные ФД на основе эпитаксиальных $p-n^+$ -структур. Для повышения фоточувствительности *р*-*n*-переход выполнен в виде гетероструктуры. На рис. 6, б приведена спектральная характеристика разработанного фотодиода "Синева" на основе монокристаллического фосфида галлия [8]. Конструкция ФД имеет герметичное исполнение. Площадь фоточувствительного элемента 4,5 × 4,5 либо 7 × 7 мм, область спектральной чувствительности 0,25...0,46 мкм, длина волны максимума спектральной чувствительности 0,44 мкм. Сила темнового тока при напряжении смещения $U_{\rm CM} = 0,01$ В составляет наноамперы. Токовая монохроматическая чувствительность на длине волны, соответствующей максимуму чувствительности, не менее 0,2 А/Вт. К достоинствам данного фотодиода производитель относит высокую коротковолновую чувствительность, отсутствие чувствительности в ИК области. Данный фотодиод применяется для создания УФ датчиков пламени, радиометрических головок.

Предприятие ОАО "ЦКБ "Ритм" выпускает многоэлементные кремниевые *р*-*n*-фотодиоды с



количеством до 48 элементов. Примеры выпускаемой продукции приведены в табл. 4 [9].

ОАО "ЦКБ "Ритм" также выпускает кремниевые координатно-чувствительные фотодиоды (отрабатываемых координат может быть одна или две), чувствительные в области длин волн 0,4...1,06 мкм, которые могут применяться для создания однокоординатных фотоэлектрических датчиков, а также лля научных исслелований.

Hamamatsu Photonics — один из крупнейших японских производителей фотоэлектронных умножителей, фотодиодов и источников излучения в видимом, инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах, а также фотодиодных матриц, ПЗС матриц и других детекторов излучения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях [10]. Также компания является производителем камер высокого разрешения и чувствительности в диапазоне длин волн от УФ до ИК области.

Производимые Hamamatsu Photonics кремниевые фотодиоды S10043 обладают типичным значением темнового тока 0,1 нА при смещении 10 мВ и высокой чувствительностью в спектральном диапазоне 190...1000 нм. Максимум спектральной чувствительности приходится на излучение с длиной волны 720 нм. Спектральная чувствительность кремневого фотодиода S10043 изображена на рис. 7.

Таким образом, кремниевые фотодиоды широко применяются в настоящее время для детектирования в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах с чувствительностью, достигающей 0,5 А/Вт.

Кремниевые *p*—*i*—*n*-фотодетекторы

Детектор на основе p-i-n-перехода имеет более высокое быстродействие, но менее чувствителен, чем традиционные детекторы с *p*-*n*-переходом и обладает несколько улучшенным откликом в красной области видимого спектра. Это является следствием увеличения ширины слоя обеднения, поскольку фотоны с большими длинами волн будут поглощаться в активной области прибора. Введение очень слаболегированной области между р-и *п*-областями и умеренное обратное смещение формируют область обеднения с толщиной, равной полной толщине материала (около 500 мкм для типичных кремниевых подложек). Большие значения темнового тока, собираемого после генерации внутри широкого слоя обеднения, приводят к понижению пороговых характеристик.

Высокий коэффициент поглощения кремния в синем и ультрафиолетовом спектральных диапазонах приводит к генерации носителей внутри высоколегированных p^+ (или n^+) контактных поверхностей фотодиодов на основе структур с *p*-*n*- или *p*—*i*—*n*-переходами, где время жизни меньше из-за большой поверхностной рекомбинации. В результате квантовая эффективность быстро деградирует в этой области. Фотодиоды, оптимизированные для отклика при коротких длинах волн, минимизируют рекомбинацию носителей вблизи поверхности. Это достигается использованием очень тонких и сильно неоднородных p^+ - (или n^+ - или металл в барьере Шоттки) областей, а также бокового сбора для минимизации влияния поверхности, которая является высоколегированной, и/или пассивацией поверхности с фиксированным поверхностным зарядом, отталкивающим неосновные носители от поверхности.

ФГУП "НПО "Орион" [11] разрабатывает и производит фотоприемники и фотоприемные устройства для широкой области спектра. Кремниевые p-i-n-фотодиоды ФД-252, ФД-252-01А, ФД-252-02Б, производства данного предприятия предназначены для применения в волоконно-оптических линиях связи. Они используют металлостеклянный корпус с встроенным входным световодом. В табл. 5 приведены основные технические характеристики кремниевых *p-i-n*-фотодиодов [11].

ФГУП "НПО "Орион" также производит кремниевые p-i-n-фотодиоды ФД342, ФД342-01, ФД342-02, ФД342М, которые предназначены для обнаружения импульсного лазерного излучения. Данный тип фотоприемников характеризуется большой фоточувствительной площадью, высоким быстродействием, а также высокой устойчивостью к фоновым засветкам. Область спектральной чувствительности

Основные технические характерис	тики	ſ
кремниевых <i>p—i—n-</i> фотодиодов	[11]	

Таблица 5

Параметр	ФД-252	ФД-252-01А	ФД-252-01Б
Диаметр входного световода мм	0,55	0,25	0,25
Область спектраль- ной чувствитель-	0,41,1	0,41,1	0,41,1
ности, мкм Рабочая длина вол- ны. мкм	0,85	0,85	0,85
Токовая чувстви-	0,35	0,35	0,35
чей длине волны, А/Вт, не менее Сила темнового то- ка элемента, нА, не более	10	10	10
Емкость элемента,	5	2	2
Время нарастания (спада) сигнала, нс,	5	2	2
Рабочий темпера-	-60+85	-60+85	-60+85
Рабочее напряже-	24	24	5
Габаритные разме- ры $\emptyset \times h$ мм	6 × 21	6 × 21	6 × 21
Масса, г	3	3	3

фотодиодов данного типа составляет 0,6...1,1 мкм, темновой ток элемента не более 7 мкА. Для четырехэлементного фотодиода ФД342М разброс чувствительности между элементами не более 20 %, а коэффициент взаимосвязи между элементами не более 10 %. В табл. 6 приведены основные технические характеристики кремниевых p-i-n-фотодиодов данной серии [11].

ЗАО "Техноэксан" помимо обычных p-n-фотодиодов выпускает фотодиоды с p-i-n-структурой, оптимизированные для работы в диапазонах 280...1100 нм и 190...1100 нм. В табл. 7 представлены параметры данных p-i-n-фотодиодов (фотодиоды, оптимизированные на работу в диапа-

Таблица 6

Основные технические	характеристики	кремниевых	p-i-n-i	фотодиодов д	для обнаружени	я импульсного	лазерного	излучения	[11]
Ochobilbie Texini leekhe	Aupariepheinkn	кремпистых	p 1 n	фотоднодов д	ции обнаружени	a manyabenoro	Jusephore	nong tennn	1

Параметр	ФД342	ФД342-01	ФД342-02	ФД342М
Диаметр фоточувствительного элемента, мм Число элементов Рабочая длина волны, мкм Токовая чувствительность на рабочей длине волны, А/Вт, не менее Емкость элемента, пФ, не более Предельная частота, МГц, не менее Рабочая длительность импульса нс	14 1 1,06 0,2 70 5	13,4 1 1,06 0,2 70 5 -	14 1 0,90 0,45 150 - 100	14 4 1,06 0,2 20 5
Допустимый уровень фоновой засветки (фототок), мА, не менее Рабочий температурный диапазон, °С Рабочее напряжение, В Габаритные размеры $\emptyset \times h$, мм Масса, г	-60+85 75 31 × 27 21	-60+85 75 31 × 27 21	20 -60+85 20 31 × 27 21	-60+85 120 31 × 27 21

Параметры *p-i-n*-фотодиодов, оптимизированных для диапазонов 280...1100 нм и 190...1100 нм [2]

Тип фотодиода	Площадь активной области, мм ²	Длина волны в максимуме чувствитель- ности, нм	Чувствительность при $\lambda = \lambda_{max}$ $S_{\lambda,}, A/BT$	Сила темно- вого тока, нА (напряже- ние <i>U_R</i> , B)	Время нарастания сигнала, нс (длина волны, нм; сопротивление, Ом; напряжение <i>U_R</i> , B)	Емкость при $f = 1$ МГц, п Φ
ФДУК-11С ФДУК-7С ФДУК-7СТ ФДУК-5СТ ФДУК-1СТ ФДУК-04СТ ФДУК-8УС (диапа- зон 1901100 нм) ФДУК-1УСТ (диа-	25 7 7 4,9 1 0,38 8	850 900 960 900 900 900 960 960	$0,45 \\ 0,5 \\ 0,6 \\ 0,4 \\ 0,4 \\ 0,45 \\ 0,45 \\ 0,45$	$\begin{array}{c} 20 \ (15) \\ 0,5 \ (10) \\ 8 \ (20) \\ 10 \ (50) \\ 3 \ (50) \\ 1 \ (50) \\ 5 \ (50) \\ 2 \ (50) \end{array}$		$220 (U_R = 0B) 20 (U_R = 10B) 20 (U_R = 10B) 12 (U_R = 50B) 4 (U_R = 50B) 2 (U_R = 50B) 20 (U_R = 50B) \leq 10$
пазон 1901100 нм)	1	200	0,15	2 (50)	(1000, 50, 50)	\$10



Рис. 8. Типичные спектральные характеристики фотодиодо ФДУК-5СТ; ФДУК-1СТ; ФДУК-04СТ; ФДУК-11С [2]

зоне 190...1100 нм, занимают последние две строчки), а на рис. 8 приведены типичные спектральные характеристики некоторых из них.

В ЗАО "Техноэксан" на основе p-i-n-структур создаются фотодиоды, обладающие широким спектральным диапазоном 0,02...1100 нм (диапазон энергий квантов 1,13...60 000 эВ), которые предназначены для использования одновременно в ближнем инфракрасном, видимом, UV, DUV, XUV диапазонах, а также в мягком рентгене. В табл. 8 показаны основные параметры данных фотодиодов, значком "#" помечены фотодиоды,

Таблица 8

Параметры фотодиодов, выпускаемых для работы в спектральном диапазоне 0,02...1100 нм [2]

Тип фотодиода	Площадь активной области, мм ²	Сила темно- вого то- ка при 50 В, нА	Ем- кость при 10 В, пФ	Время на- растания сигнала, нс (25 Ом, 620 нм, 50 В)
ФДУК-12УВС	12	≤50	60	≤8
ФДУК-8УВС	8	≤20	50	≤8
ФДУК-8УВСК	8	≤20	50	≤8
ФДУК-5УВСМ#	5	≤20	20	≤3
ФДУК-1УВС	1	≤10	10	≤5
ФДУК-1УВСК	1	≤10	10	≤5
ФДУК-1УВСКМ#	1	≤10	10	≤1

толщина базы которых составляет 30 мкм (стандартная толщина базы для УВ серии 350 мкм).

ОАО "Московский завод "Сапфир" производит кремниевые p-i-n-фотодиоды в металлостеклянных корпусах. В табл. 9 приведены основные характеристики кремниевых p-i-n-фотодиодов.

Предприятие ОАО "ЦКБ "Ритм" также выпускает многоэлементные кремниевые *p*—*i*—*n*-фотодиоды с числом до 36 элементов. Примеры выпускаемой продукции приведены в табл. 10 [6].

Производимые фирмой Hamamatsu Photonics кремниевые *p*—*i*—*n*-фотодиоды по сравнению

Таблица 9

Тип прибора	Спектральный	Сила темнов	ого тока, мкА	Монохроматическая токовая чувствительность.	Число фоточувствительных
тип приоори	диапазон, мкм	при <i>T</i> = 20 °С	при T _{max}	А/Вт	площадок
ФД-253	0,471,12	0,005	_	0,12 (при λ = 1,06 мкм)	100
ФД 344	0,41,2	4,5	45	0,3 (при λ = 1,06 мкм)	4
ФД 344-01	0,41,2	7	500	0,35 (при λ = 0,9 мкм)	1
ФД 344-02	0,41,2	7	500	0,45 (при λ = 0,9 мкм)	1
ФД-349	0,41,2	0,5	4 (при <i>T</i> = 60 °С)	0,25 (при λ = 1,06 мкм)	4

Основные характеристики кремниевых *p*-*i*-*n*-фотодиодов [5]

36 —

Таблица 7

Многоэлементные	кремниевые	<i>p—i—n-</i> фотодиоды	[6]]
-----------------	------------	-------------------------	-----	---

Тип фотодиода	Спектральный диапазон, мкм	Токовая моно- хроматическая чувствительность, А/Вт (λ, мкм)	Сила темнового тока Φ ЧЭ, нА $(U_{\rm CM}, B)$	Размер ФЧЭ, мм × мм	Число ФЧЭ, шт.	Конструктивное исполнение
ФД 321М гр. 2			10 (10)	$1,4 \times 4,0$	16	Негерметичный, линейка
ФД 321М-01 гр. 2		0.2((0,(2))	10 (10)	$1,3 \times 4,0$	16	Негерметичный, линейка
ФД 321М-02 гр. 2	03811	0,36 (0,63)	5 (10)	0,6 × 4,0	16	Негерметичный, линейка
ФД 321М-04 гр. 2	0,501,1		5 (10)	1,3 × 2,0	16	Негерметичный, линейка
ФД 321М-03 гр. 2		0,5 (0,85)	3 (12)	0,6 × 0,6	16	Пылевлагозащищенный, керамический корпус, линейка
ФД "Гранит"	0,251,1	0,18 (0,4)	0,6 (5)	0,6 × 1,2	36	Негерметичный

с обычными кремниевыми фотодиодами в среднем обладают большими значениями чувствительности. Они обладают низкой зарядовой емкостью, позволяющей им работать в широком диапазоне частот и обеспечивающей высокое быстродействие и низкий уровень шума [10]. Эта особенность делает кремниевые *p*—*i*—*n*-фотодиоды идеальными детекторами для применения в высокоскоростной фотометрии и оптических линиях связи. Компания Нататаtsu производит кремниевые *p*-*i*-*n*-фотодиоды с различными граничными частотами. Для примера на рис. 9 и 10 приведены спектральные чувствительности и зависимости силы темнового тока от обратного напряжения для кремниевых *p*-*i*-*n*-фотодиодов S10783 и S10784, измеренные при температуре окружающей среды 25 °С. На рисунках видно, что фотодиоды данных серий обладают очень низким значением силы темнового тока, который при смещении 1 В составляет менее 2 пА.

Впечатляющий прогресс в разработке гибридных кремниевых КМОП-матриц на основе *p*-*i*-*n*переходов для большей части видимого диапазона и ближней инфракрасной областей был достигнут Raytheon Vision Systems (рис. 11, a) [12, 13]. Формирователь изображения большого формата определяется как матричный детектор, который содержит более чем $2k \times 2k$ элементов и площадь которого обычно превышает 2 × 2 см. В то же время шаг матрицы не превышает 10 мкм. Матрицы размером 4096 × 4096 (H4RG-10) [13] с шагом 10 мкм производятся с работоспособностью элементов, превышающей 99,9 %. Гибридный формирователь изображения позволяет независимо оптимизировать считывающую и детекторную микросхемы (рис. 11, *a*). Эта гибкость уменьшает время цикла и позволяет ROIC (схеме обработки сигнала) быть независимой от детектора, и наоборот. На рис. 11, б приняты следующие обозначения: ТО — тыловое освещение; $\Phi O - \phi$ ронтальное освещение; САП – сенсоры с активными пикселями; полиОИО - поликристаллические оксиды индия и олова; ПЗС приборы с зарядовой связью; КМОП — комплементарная логика на транзисторах металл-оксид-полупроводник.









Рис. 11. Единичные ячейки гибридного КМОП-формирователя изображения на основе кремниевых p-i-n-переходов (*a*), сравнение спектральных зависимостей квантовой эффективности при разных технологиях изготовления фотодиодов [14] (б)





Матрицы характеризуются 100 %-ным коэффициентом заполнения, высокой квантовой эффективностью в спектральном диапазоне 400...900 нм и большим значением модуляционной передаточной функции. Одним из ключевых преимуществ является использование исходного кремниевого материала с высоким удельным сопротивлением, которое приводит к возможности полного обеднения собственной области детектора вплоть до толщины в 200 мкм. Глубоко обедненная (собственная) область поглощения более чувствительна к излучению с большими длинами волн (красная область видимого спектра) по сравнению с традиционными формирователями изображения на ПЗС. На рис. 11, б представлено сравнение спектральных характеристик различных формирователей изображения с фронтальным и обратным освещением, которые предлагаются в сфере формирователей изображения.

Темновой ток кремниевых детекторов на основе p-i-n-переходов обусловлен тепловой генерацией в области обеднения и у поверхности детектора. Для современных разработок темновой ток составляет 5...10 нА/см² при комнатной температуре для пикселя размером 18 мкм, что соответствует одному электрону на пиксель за секунду при температуре примерно 195 К (рис. 12). Возможно дальнейшее снижение до уровня примерно 1 нА/см². С толстым слоем детектора p-i-n-фотодиод должен иметь сильное электрическое поле внутри детекторного слоя, которое толкает фотозаряды к p-n-переходу и минимизирует диффузию зарядов. При этом смещения до 50 В прикладываются к контакту на обратной поверхности.

Таким образом, кремниевые детекторы на основе p-i-n-диодов активно разрабатываются в последнее время и используются для создания быстродействующих устройств, чувствительных в достаточно широком спектральном диапазоне (0,02...1100 нм).

Фотодиоды на основе твердых растворов InGaN

Твердые растворы InGaN используется в основном для создания квантовых ям в активных областях светодиодов, лазеров, а также для разработки солнечных элементов и детекторов для интерферометрии стоячих волн. В последние годы данный материал также начинает использоваться при разработке детекторов излучения [15, 16].

Недавно предложен первый подход к расширению спектрального диапазона фотодетектирования приборами на основе нитридов в видимый диапазон путем выращивания толстых слоев InGaN (0,5 мкм) методом молекулярно-лучевой эпитаксии на шаблонах из GaN, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ), а слои МОГФЭ выращивались на сапфире [17]. Фоторезисторы и планарные и вертикальные фотодиоды на основе барьеров Шоттки созданы на слоях с содержанием In от 0 до 26 %. Однако барьеры Шоттки имеют тенденцию вести себя как квазиомический контакт, так как велика утечка тока, поэтому реальных фотодиодов с барьерами Шоттки создать не удалось. Проблемы становятся более серьезными при увеличении компонентного состава In, но специального анализа пока не проведено. Для реализации выпрямительных свойств фотодиодов на слоях объемного материала InGaN были созданы МДП-структуры с нанесением методом химического осаждения из газовой фазы с участием плазмы (PECVD) слоя SiN толщиной 60...10 нм, который использовался как диэлектрик. Как и ожидалось, темновой ток значительно снизился, а чувствительность увеличилась (40 мА/Вт при 0 В). Наклон спектрального края детектирования уменьшается при возрастании компонентного состава In, отношение режекции (отношение фотоотклика при энергиях, больших и меньших, чем ширина запрещенной зоны) не превышает 100. Значительное фотопроводящее усиление присутствовало во всех протестированных приборах, возможно вследствие эффектов пространственной модуляции проводимости. Эти результаты отражают проблемы упорядочения In у атомных уровней в слоях InGaN, неоднородности состава нанометрового размера также проявлялись в измерениях поглощения и пропускания. Все эти трудности приводят к рассмотрению фотодиодов с квантовыми ямами GaN/InGaN в качестве альтернативы для детектирования в видимом диапазоне.

Поскольку средняя ширина запрещенной зоны выше в приборах на множественных квантовых ямах (МКЯ-приборах), чем в приборах на основе объемного (In, Ga)N, то ожидается меньший темновой ток.

Фотоотклик диодов с p—n-переходом с введенными МКЯ InGaN/GaN или фотодиодов на основе барьеров Шоттки с МКЯ был исследован несколькими группами [17]. Недавно в деталях исследованы эффекты числа ям, компонентного состава In и роль блокирующих барьеров на основе AlGaN. На рис. 13, a показан спектральный отклик фронтально освещенных образцов на основе МКЯ p-GaN/InGaN. Фотодиодная структура схематически показана на рис. 13, δ .

Активная область состоит из трех или семи периодов МКЯ при толщине ямы 2 нм и толщине барьера 15 нм. Тонкий блокирующий слой *p*-Al_{0.15}Ga_{0.85}N, расположенный ниже слоя *p*-GaN, был выращен сверху активной области для предотвращения тока утечки и составлял 20 нм для трехпериодного прибора и 50 нм для семипериодного прибора. Компонентный состав In изменялся от 4 % до 25 %. Фотоотклик состоит из двух основных областей. Первая область соответствует отклику КЯ на основе InGaN с фототоком, возрастающим у края поглощения и плавно переходящим в плоское плато. Во второй области фототок генерируется при поглошении в барьерных слоях GaN в области обеднения и в объемной области p-GaN при энергиях, больших, чем ширина запрещенной зоны GaN.

Типичные значения пиковой чувствительности составляют 100 мА/Вт и наблюдаются вблизи энергии ширины запрещенной зоны GaN, уменьшаясь при более коротких длинах волн (до 10...20 мА/Вт). Как значительное преимущество перед существующими приборами на основе объемного InGaN наблюдается сильный контраст между откликом КЯ ниже и выше края поглощения. В диапазоне фотодетектирования, соответствующем КЯ на основе InGaN, максимальная обнаружительная способность превышает $1,2 \cdot 10^{12}$ см $\cdot \Gamma \mu^{0,5}/B$ т согласно оценкам [17]. Они являются линейными приборами относительно оптического возбуждения в обычном диапазоне мощностей. Основным ограничением детекторов с МКЯ является малое число активных КЯ в области пространственного заряда, что снижает чувствительность. В этих детекторах на основе MKЯ GaN/InGaN использование блокирующих



Рис. 13. Спектральный отклик серии фотодетекторов с МКЯ GaN/InGaN с компонентным составом In до 26 % при трех и семи квантовых ямах. Диоды 1 и 5 имели три квантовые ямы, а оставшиеся диоды имели семь квантовых ям (*a*); структура фотодиода на основе квантовых ям GaN/InGaN, содержащая блокирующий слой AlGaN ниже p^+ -области [17] (*б*)

электроны слоев AlGaN приводит к снижению темнового тока, но снижает ширину области пространственного заряда, а следовательно, и чувствительность в фотовольтаическом режиме работы. Стандартная светодиодная структура излучателя может обладать приемлемым фотооткликом, хотя она и не оптимизирована с точки зрения фототока.

Исследованы зависимости параметров электронного транспорта и фотопроводящих свойств от состава для ультратонких фотодетекторов металл-полупроводник—металл на основе сплавов $In_{x}Ga_{1-x}N$, обогащенных In (рис. 14) [18]. Для структуры In_{0,64}Ga_{0,36}N/GaN время нарастания близко к *RC*постоянной при низких полях, которое было измерено при прозрачности 77 % и поглощении около 0,2 при длине волны 632 нм. Профили электронной плотности и подвижности в слабых полях для различных составов InGaN были рассчитаны в результате численного решения уравнений Шредингера и Пуассона и применения метода Монте-Карло соответственно. Показано, что в ультратонких гетероструктурах $In_xGa_{1-x}N/GaN (0,5 \le x \le 1)$ в отличие от объемного InN наблюдается сильное обогащение поверхности электронами, причем свободные электроны имеют тенденцию обогащать захороненную поверхность InGaN/GaN. Также найдено, что подвижность в слабых полях в InGaN/GaN гетероструктурах сильно ограничивается неровностями захороненной поверхности, которая участвует в 95 % актов рассеяния, происходящих при двумерном транспорте электронов в условиях слабых электрических полей. Разработанные детекторы перспективны для интерферометрии стоячих волн.

Таким образом, детекторы на основе сплава $In_xGa_{1-x}N$ при x > 0,2 могут использоваться как де-



Рис. 14. Зависимости поглощения и оптического пропускания от энергии фотона фотодетектора на основе $In_{0,64}Ga_{0,36}N/GaN$, измеренные с помощью методов пропускания и спектрально разрешаемого фототока [18]

текторы видимого и ближнего инфракрасного диапазона. В настоящее время из-за недостаточно высокой обнаружительной способности (5 \cdot 10¹⁰ см \cdot Гц^{0,5}/Вт [19] при 300 К и составе In 19 %) и достаточно узкой рабочей полосы детекторы на основе In_xGa_{1-x}N уступают кремниевым фотоприемникам в видимом диапазоне спектра.

Список литературы

1. **Rogalsky A.** Infrared detectors / 2nd. ed., New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. 876 p.

2. ЗАО "Техноэксан". Фотовольтаика, термоядерный синтез, фотодиоды. URL: http://technoexan.ru/, свободный.

3. http://129 .105 .69 .13/datasheets/optoelectronics

4. Aruev P. N. et al. Characterization of spatial homogeneity of sensitivity and radiation resistance of semiconductor detectors in the soft X-ray range // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2009. A 603. P. 58-61.

5. Фотодиоды — ОАО "Московский завод "Сапфир". Кремниевые фотодиоды и фототранзисторы общего назначения. URL: http://www.mzsapphir.ru/viewpage.php?page_id=3, свободный. — Заглавие с экрана.

6. ОАО "ЦКБ "Ритм". Каталог промышленных предприятий Украины. URL: http://www.ukr-prom.com/id1952

7. Добровольский Ю. Г., Рюхтин В. В., Шимановский А. Б. Кремниевые *р*—*n*-фотодиоды для ближней ультрафиолетовой области спектра // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2001. № 4.5. С. 44—46.

8. Вербицький В. Г. та ін. Розробка високоефективних мікро-, нанотехнологій оптоелетроніки і комунікаційних систем на їх основі (Укр.) PDFB / Г. Вербицький, І. М. Вікулін, П. П. Воробієнко, В. М. Годованюк, В. Б. Каток, Ш. Д. Курмашев, В. І. Осінський, І. П. Панфілов, В. В. Рюхтін, Г. О. Сукач // Київ. ЛОГОС. 2009. 302 с.

9. ОАО "ЦКБ "Ритм". Исследование. Конструирование. Производство. URL: http://ckb-rhythm.narod.ru/, свободный.

10. **Hamamatsu** Photonics — Europe and America. Hamamatsu. Photon is our business. URL: http://sales.hamamatsu.com/, свободный.

11. Орион URL: http://www.orion-ir.ru/ru/product.html, свободный.

12. **Chuh T.** Recent Developments in Infrared and Visible Imaging for Astronomy, Defense and Homeland Security // Proceedings of SPIE. 2004. Vol. 5563. P. 19–34.

13. **Bai Y., Bajaj J., Beletic J. W., Farris M. C.** Teledyne Imaging Sensors: Silicon CMOS Imaging Technologies for X-Ray, UV, Visible and Near Infrared // Proceedings of SPIE. 2008. Vol. 7021. P. 702102.

14. Kilcoyne S., Malone N., Harris M., Vampola J., Lindsay D. Silicon p-i-n-Focal Plane Arrays at Raytheon // Proceedings of SPIE. 2008. Vol. 7082. P. 70820J.

15. **Morkoc H.** Handbook of nitride semiconductors and devices. Vol. 2, Electronic and optical processes in nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 847 p.

16. Wu J., Walukiewicz W., Yu K. M., Ager J. W., Haller E. E., Hai L. and Schaff W. J. Small band gap bowing in $In_{1-x}Ga_xN$ alloys // Applied Physics Letters. 2002. Vol. 80 (25). P. 4741–4743.

17. **Munoz E.** (Al, In, Ga)N-based photodetectors. Some materials issues // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. Vol. 244. N 8. P. 2859–2877.

18. Lebedev V., Polyakov V. M., Hauguth-Frank S., Cimalla V., Wang Ch. Y., Ecke G., Schwierz F., Schober A., Lozano J. G., Morales F. M., Gonzales D., Ambacher O. Electronic and photoconductive properties of ultrathin InGaN photodetectors // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103. P. 073715.

19. Navarro A., Rivera C., Cuerdo R., Pau J. L., Pereiro J., Muñoz E. Low frequency noise in InGaN/GaN MQW-based photodetector structures // Phys. Stat. Sol. (a). 2007. Vol. 204. P. 262–266.

УДК 621.3.084.2

А. Г. Итальянцев, д-р физ.-мат. наук, ген директор, Ю. В. Шульга, вед. специалист, Научно-Технологический Центр "АГИТАЛ", е-mail: agital1@yandex.ru, Ю. К. Фетисов, д-р физ.-мат. наук, декан, Д. В. Чашин, вед. инженер, МГТУ МИРЭА, г. Москва

ДАТЧИК ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ И МНОГОВИТКОВОГО КОНТУРА С ТОКОМ

Поступила в редакцию 24.02.2012

Описана новая конструкция магниточувствительной MEMS, принцип действия которой основан на комбинации прямого пьезоэлектрического эффекта и силы Ампера. Теоретически и экспериментально обоснованы физические и конструкционные принципы увеличения чувствительности таких структур к постоянным магнитным полям. Выведено каноническое выражение для чувствительности первичных преобразователей на основе изгибного пьезоэлемента и многовиткового контура с током на резонансной частоте преобразователя. Экспериментально показано, что чувствительность предлагаемых MEMS многократно превышает чувствительность ближайших аналогов и достигает $10^4 B/(Tn \cdot A)$.

Ключевые слова: датчик магнитного поля, ЦТС-керамика, пьезоэлектрический элемент, биморфная структура, многовитковый контур, сила Ампера

Известны несколько конструкций датчиков постоянного магнитного поля, принцип действия которых основан на использовании силового воздействия магнитного поля на проводники с током [1, 2]. Первичный преобразователь таких датчиков построен на основе пьезоэлектрических элементов той или иной конструкции, по одному из электродов которого пропускают переменный ток I с частотой f. В результате взаимодействия постоянного магнитного поля с индукцией В с жестко связанным с пьезоэлектрическим преобразователем проводником с переменным током І возникает переменное силовое воздействие на пьезоэлектрик в виде сил F или механических моментов М. Вследствие деформации пьезоэлектрического преобразователя на его внешних электродах возникает электрическое напряжение U с той же частотой f. Это напряжение определяет выходной сигнал датчика и его чувствительность, т. е. крутизну преобразования K = U/Bс размерностью [В/Тл]. Значение К зависит, в том числе, от конфигурации токопровода и силы тока

в нем. В связи с этим для корректного сравнения различных конструкций вводится относительная крутизна преобразования $k = K/I = U/(B \cdot I)$ с размерностью [B/(Tл · A)]. Крутизна преобразования датчика определяется как дифференциальный наклон касательной к математической кривой, аппроксимирующей реальную зависимость U от B, и в совокупности с шумами характеризует порог чувствительности датчика.

В работе [1] предложен датчик, в котором использован пьезоэлектрический элемент в виде пьезокерамического кольца с радиальной поляризацией. Внешние серебряные электроды, с которых снимают напряжение U, нанесены на внешнюю и внутреннюю поверхности пьезокерамического кольца. Один из внешних электродов разомкнут вдоль образующей кольца. Это не мешает рассеченному электроду выполнять роль внешнего электрода, в то же время позволяет использовать его в качестве витка, через который пропускают переменный ток. Если вектор индукции магнитного поля направлен по оси пьезокерамического кольца, то разомкнутый виток с переменным током должен периодически радиально сжимать и растягивать пьезокерамическое кольцо. В результате этого на его электродах возникает выходное напряжение. Относительная крутизна преобразования такого датчика в резонансном режиме составила 2 $B/(T_{\pi} \cdot A)$ [1].

В работе [2] описан датчик, первичный преобразователь которого построен на основе биморфной пьезокерамической структуры, закрепленной в центре на немагнитном основании. Переменный ток пропускали по внутреннему электроду биморфа на его резонансной частоте. Информационный сигнал в виде переменного электрического напряжения снимали с внешних электродов биморфной структуры. Такая конструкция активного датчика постоянного магнитного поля имела, по данным авторов работы [2], относительную крутизну преобразования порядка 100 В/(Тл · А).

В данной статье описаны физические подходы и конструкционные принципы дальнейшего увеличения чувствительности первичных преобразователей постоянного магнитного поля, основанных на силах Ампера, действующих со стороны магнитных полей на проводники с электрическим током. В датчиках такого типа выполняется два типа физических преобразований: постоянного магнитного поля в переменное силовое воздействие и, далее, преобразование этого силового воздействия в электрический сигнал в виде выходного электрического напряжения датчика. Частота питающего датчик переменного тока выбирается равной собственной частоте механических колебаний всего преобразователя и оба преобразования выполняются в условиях резонанса. В связи с этим отметим три составляющих повышения чувствительности датчиков такого типа. К ним относятся: достижение максимального уровня силового воздействия на пьезоэлемент со стороны элементов конструкции с переменным током; повышение чувствительности пьезоэлектрического элемента к силовым воздействиям; обеспечение, по возможности максимальной, механической добротности преобразователя датчика. Для получения первых двух оптимизационных составляющих в описываемой базовой конструкции датчика предлагается в качестве пьезоэлектрического преобразователя использовать биморфную структуру, закрепленную консольно, а в качестве элемента силового воздействия использовать не линейный ток, как в работе [2], а многовитковый контур с переменным током. В этом случае силовое воздействие на пьезоэлектрический элемент может быть многократно увеличено. На рис. 1 представлен принцип реализации конструкции предлагаемого первичного преобразователя датчика.

Многовитковый контур может располагаться как на биморфной структуре (рис. 1, a), неизбежно повышая инерционность, понижая резонансную частоту и добротность этой структуры, так и вне ее (рис. 1, δ). В последнем случае многовитковый контур не размещается непосредственно на пьезо-электрическом преобразователе и, следовательно, не выступает в качестве "присоединенной массы" к би-



Рис. 1. Конструкционная схема первичного преобразователя датчика магнитного поля: 1 — пьезоэлектрический преобразователь; 2 — условный объем для многовиткового контура с переменным током; 3 — силовая связь



Рис. 2. Варианты конструкций первичного преобразователя магнитного поля на основе консольно-закрепленного пьезокерамического биморфа 1, многовиткового контура 2 и ферритового сердечника 3:

a — конструкция с многовитковым объемным контуром, закрепленным на биморфе; δ — конструкция с многовитковым контуром с ферритовым сердечником, закрепленным на биморфе; e — конструкция с плоским контуром; e — конструкция с многовитковым контуром с вынесенным ферритовым сердечником; ∂ — конструкция с контуром с трансформаторным питанием

морфной структуре, но при этом должен иметь с ним силовую связь для передачи механических усилий.

Со стороны контролируемого магнитного поля B на многовитковый контур площадью S с током I действует переменный момент $M_{\text{конт}} = IBS$. В зависимости от способа размещения контура на биморфной структуре или организации с ней силовой связи, если контур конструктивно расположен по схеме, представленной на рис. 1, δ , на консольно-закрепленном биморфе будут возникать различные изгибающие моменты. Следует иметь в виду, что контур содержит N витков и при линейных размерах, сопоставимых с размерами токопроводов, описанных в работах [1, 2], способен оказать существенно большее силовое воздействие на пьезоэлектрический элемент и, следовательно, повысить чувствительность первичного преобразователя датчика.

В качестве примеров реализации предложенного принципа построения датчика магнитного поля на рис. 2 представлены несколько конструкций первичного преобразователя в виде консольно-закрепленной пьезокерамической биморфной структуры с многовитковым контуром. Среди этих вариантов присутствуют конструкции с объемными и

> плоскими контурами, контурами с сердечниками. Отметим, что ферромагнитный сердечник с эффективной магнитной проницаемостью $\mu_{эф\phi}$ повышает эффективность контура как вибратора в магнитном поле. Однако его масса в случае конструкции, показанной на рис. 2, *a*, увеличивает присоединенную массу и, соответственно, понижает резонансную частоту и механическую добротность конструкции.

> Этого недостатка лишена конструкция, приведенная на рис. 2, г, когда эффект концентратора магнитного поля от введения сердечника присутствует, а увеличения присоединенной массы не происходит. В силу того, что силы, действующие на контур в слабых магнитных полях, малы, становятся существенными силы упругости токовых подводов контура. Пример устранения их влияния представлен в конструкции на рис. 2, ∂ , где приведен пример бесконтактного электропитания контура с использованием трансформаторной связи.

> В квазистатическом приближении сделаем численные оценки ожидаемой чувствительности первичных преобразователей с конструкцией, представленной на рис. 2, *а*. На рис. 3 представлены геометрические параметры рассчитываемой конструкции, а также силы, действующие на изгибный пьезоэлектрический эле

мент, и эпюра возникающих изгибающих моментов M(x) в различных сечениях x биморфной пластины.

Направление поперечной поляризации слоев биморфной пластины встречное. В случае, когда контур на изгибном пьезопреобразователе имеет две точки опоры с ненулевым плечом (рис. 3, а), эпюра моментов, приложенных к биморфной пластине, определяется парой сил F. Каждая сила этой пары определяется электромагнитным взаимодействием тока І в контуре с контролируемым магнитным полем напряженностью Н. Эта сила Ампера равна $F_A = NI_{\mu_1\mu_0}HS/A$, где N — число витков в контуре; μ_1, μ_0 - магнитная проницаемость пространства контура и вакуума; S — плошадь контура; *S/A* — линейный размер контура в направлении, перпендикулярном вектору Н. Распределение

механического момента M(x) вдоль длины биморфа от пары приложенных к нему сил для случая, показанно-го на рис. 3, a, имеет вид

$$M(x) = F (L - x) - F(L - A - x) = FA$$

для $0 < x < L - A;$
 $M(x) = F (L - x)$ для $L - A < x < L.$ (1)

Для сравнительного анализа различных конструкций зафиксируем площадь контура, приняв ее значение S = const. Координату точки силовой связи контура с биморфом A будем исчислять в относительных единицах α длины биморфа, т. е. примем ее равной $A = \alpha L$. Ширину контура введем как $S/\alpha L$. Тогда (1) примет вид:

$$M(x) = F \alpha L$$
 для $0 < x < L(1 - \alpha);$
 $M(x) = F (L - x)$ для $L(1 - \alpha) L - A < x < L.$

Для случая на рис. 3, δ , когда одна из сил действует в точке опоры биморфа x = 0, распределение изгибающего момента имеет вид

$$M(x) = F(L - x).$$
(2)

В выражениях (1) и (2) *F* определяется моментом контура $F = M_{\text{конт}}/A = M_{\text{конт}}/\alpha L = I\mu_1\mu_0HS/\alpha L.$

Отметим, что случай рис. 3, б является частным случаем рис. 3, a, при условии $\alpha = 1$, т. е. A = L, поэтому в дальнейшем будем рассматривать только конструкцию, показанную на рис. 3, a.

Под действием внешних моментов M(x) биморфная пластина испытывает чистый изгиб. В выпуклой половине пластины возникают продольные усилия растяжения, а в ее вогнутой части — усилия сжатия. Образуются нормальные по отношению к сечению пластины внутренние напряжения σ (рис. 4), природа которых — упругие силы в твердом теле.

В предположении, что $\sigma(y)$ линейно возрастает от нуля до максимального значения на поверхности пластины, как это показано на рис. 4, выраже-



Рис. 3. Иллюстрация рассчитываемых первичных преобразователей с различным размещением многовиткового контура на биморфной консольно-закрепленной пластине



Рис. 4. Напряжения растяжения/сжатия о в биморфной структуре при чистом изгибе

ние для нормальных напряжений, возникающих в балке, имеет вид:

$$\sigma(x, y) = \frac{M(x)}{J_z} y.$$
(3)

Напряжения (3) перпендикулярны вектору поляризации P пьезоэлектрика и приводят к появлению в нем электрического поля E вдоль вектора P. Величины σ и E в отсутствии внешних электрических полей связаны следующим соотношением:

$$\varepsilon \varepsilon_0 E = d_{31} \sigma. \tag{4}$$

Для оценки потенциала на расстоянии x от конца биморфа проинтегрируем E(y) по его толщине. Сделав это для верхней половины биморфа, получим половину искомого напряжения:

$$\frac{1}{2}U(x) = \int_{0}^{h/2} \frac{d_{31}\sigma(y,x)}{\varepsilon\varepsilon_{0}} \, dy.$$
(5)

Подставляя в (5) выражение (3) для $\sigma(x, y)$, имеем:

$$U(x) = \frac{1}{4} \frac{d_{31}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{M(x)}{J_z} h^2.$$
 (6)

Раскроем на поверхности биморфа вокруг линии поперечного сечения с координатой *х* элементарную площадку ξdx (рис. 4), где ξ — ширина биморфа. Элементарный заряд dQ на поверхности этой площадки для случая встречной поляризации составит $dQ = U(x)dC = (\xi \varepsilon \varepsilon_0/h)U(x)dx$, а заряд по поверхности всего биморфа — интеграл от этого выражения по длине биморфа:

$$Q = \int_{0}^{L} (\xi \varepsilon \varepsilon_0 / h) U(x) dx = (\xi \varepsilon \varepsilon_0 / h) \frac{1}{4} \frac{d_{31}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{h^2}{J_z} \int_{0}^{L} M(x) dx, (7)$$

где ξ — ширина биморфа.

Таким образом, разность потенциалов U от силового воздействия на биморф, определяемая как U = Q/C, где $C = L\xi \varepsilon \varepsilon_0/h$ — электрическая емкость биморфной структуры со встречной поляризацией, с учетом (7) составит:

$$U = \frac{1}{4L} \frac{d_{31}}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{h^2}{J_z} \int_0^L M(x) dx.$$
 (8)

Подставляя в (8) выражение геометрического мо-

мента инерции прямоугольного сечения $J_z = \frac{\xi h^3}{12}$ и выражение (1) для M(x), получим для рассматри-

ваемой конструкции искомое выражение для выходного электрического напряжения *U* на электродах биморфного пьезоэлемента:

$$U = 3 \frac{d_{31}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{L\xi h} F \frac{L^2}{2} [1 - (1 - \alpha)^2].$$
(9)

Как указывалось, сила *F*, фигурирующая в выражении (9), определяется силой Ампера и добротностью конструкции η и может быть определена как их произведение $F = \eta F_A = \eta N I \mu_1 \mu_0 H S / \alpha L$. Подставляя выражение для *F* в (9), окончательно получим выражение для выходного сигнала датчиков постоянного магнитного поля с рассматриваемыми первичными преобразователями, согласно рис. 3, *a*:

$$U = 3 \frac{d_{31}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{L\xi h} \eta N I \mu_1 \mu_0 H \frac{S}{\alpha L} \frac{L^2}{2} [1 - (1 - \alpha)^2] =$$

= $3 \frac{d_{31}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{\xi h} \eta N I \mu_1 \mu_0 H S \frac{1 - (1 - \alpha)^2}{2\alpha}.$ (10)

Полученные выражения для выходного сигнала датчиков магнитного поля имеют структуру произведения четырех сомножителей. Каждый из них ответственен за определенный фактор в рассчитываемом преобразователе магнитного поля. За фактор пьезоэлектрического материала отвечает первый сомножитель $\beta_1 = 3 \frac{d_{31}}{\epsilon \epsilon_0}$, фактор геометрических размеров пьезоэлектрического биморфного преобра-

зователя $\beta_2 = \frac{1}{\xi h}$, фактор магниточувствительного контура $\beta_3 = \eta N I \mu_1 S$ и фактор организации его силовой связи с пьезопреобразователем $\beta_4 = \frac{1 - (1 - \alpha)^2}{2\alpha}$. При таком подходе выражение (10) приобретает канонический вид

$$U = \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \mu_0 H \eta. \tag{11}$$

Расчетная абсолютная чувствительность *К* такого датчика соответственно равна $K = U/B_{cp} = U/\mu_{cp}\mu_0 H$, т. е. с учетом (11) может быть представлена в виде

$$K = (1/\mu_{\rm cp})\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\eta, \qquad (12)$$

а относительная чувствительность определяется как k = K/I, где μ_{cp} — магнитная проницаемость среды, в которой работает датчик.

Подставим в (11) и (12) численные данные для двух конструкций, приведенных на рис. 3. Площадь контура, как и его геометрию, оставим неизменной для сравниваемых конструкций. Примем для пьезокерамического материала следующие характеристики: диэлектрическая проницаемость $\varepsilon =$ 2000, пьезомодуль $d_{31} = 200 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Размеры биморфа: длина свободного конца L = 24 мм, ширина $\xi = 4$ мм, общая толщина h = 0,18 мм. Геометрия контура — прямоугольник со сторонами 24 мм и 14 мм, S = 336 мм². Число витков N = 20. Для конструкции на рис. 3, $a \alpha = \alpha_1 = 0,58$ (длинная сторона контура перепендикулярна длине биморфа *L*); а для рис. 3, $\delta - \alpha = \alpha_2 = 1$ (короткая сторона контура перпендикулярна длине биморфа L). Амплитуда переменного тока через контур I = 0,055 A. Тогда коэффициенты β, абсолютная и относительная чувствительности К и k для сравниваемых конструкций принимают следующие значения. Для конструкции принимают следующие значения. Для конструкции на рис. 3, *a*: $\beta_1 = 3,39 \cdot 10^{-2}$ Кл · Н/м · Φ , $\beta_2 = 1,3 \cdot 10^6$ 1/м², $\beta_3 = 3,69 \cdot 10^{-4}$ А · M^2 , $\beta_4 = 0,71$, $K_1 = 12,3\eta$ В/Тл, $k_1 \approx 224\eta$ В/Тл · А. Для конструкции на рис. 3, *б*: $\beta_1 = 3,39 \cdot 10^{-2}$ Кл · Н/м · Φ , $\beta_2 = 1,3 \cdot 10^6$ 1/M², $\beta_3 = 3,69 \cdot 10^{-4}$ А · M^2 , $\beta_4 = 0,5$, $K_2 = 8,7 \eta$ В/Тл, $k_2 \approx 158\eta$ В/(Тл · А).

Как видно, без учета добротности системы конструкция на рис. 3, *а* по чувствительности превосходит конструкцию на рис. 3, *б*. Для дальнейшего увеличения выходного напряжения датчика необ-

ходимо увеличивать
$$\beta_4 = \frac{1 - (1 - \alpha)^2}{2\alpha} = 1 - \frac{\alpha}{2}$$
 (при

 $\alpha \neq 0$), для чего необходимо уменьшать коэффициент α . Уменьшение α при постоянной площади контура и, например, фиксированной длине биморфного элемента *L*, означает уменьшение длины *A* и увеличение ширины *S*/*A* контура. Однако следует отметить, что увеличение ширины контура резко увеличивает габаритные размеры описываемого датчика.

Полученные численные оценки чувствительности рассматриваемых датчиков (конструкции на рис. 3, а и б) были проверены экспериментально. Биморфный элемент с размерами, аналогичными размерам, которые использовались в расчете (L = 24 мм, $\xi = 4$ мм, h = 0,18 мм), изготовлен из пьезокерамического материала ЦТС-46 ($\varepsilon = 2070, d_{31} = 200 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н). Слои биморфа поляризованы навстречу друг другу. Многовитковый контур выполнен в виде прямоугольной бескаркасной объемной катушки из N = 20 витков с размерами 24×14 мм. Катушка массой m = 0,2 г выполнена из медной проволоки с диаметром сечения 0,14 мм. Постоянное магнитное поле создавали с помощью соленоида с постоянным током и дополнительно контролировали феррозондовым датчиком, выходное напряжение первичного преобразователя — осциллографом с входным сопротивлением 1 МОм.

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости выходных напряжений U, получаемых с датчиков (рис. 5, a — конструкция рис. 3, a, рис. 5, δ — конструкция рис. 3, δ) от частоты переменного тока, пропускаемого по контуру. Значение переменного тока I = 0.055 мА, напряженность магнитного поля H = 150 А/м.

Добротности первичных преобразователей η_1 и η_2 , по данным, представленным на рис. 5, составляют для конструкции на рис. 3, *а* $\eta_1 \approx 49$; для конструкции на рис. 3, *б* $\eta_2 \approx 54$. В соответствии с (12) расчетные значения абсолютных и относительных чувствительностей для первичных преобразователей магнитного поля имеют вид: $K_1 = 12,3 \cdot 49 \approx 603$ В/Тл, $k_1 = 224 \cdot 49 = 10$ 976 В/Тл · А —для конструкции рис. 3, *a*; $K_2 = 8,7 \cdot 54 \approx 470$ В/Тл, $k_2 = 158 \cdot 54 = 8532$ В/(Тл · А) для конструкции рис. 3, *б*.

На рис. 6 представлены зависимости выходных напряжений *U*, генерируемых биморфными элементами на резонансных частотах, от магнитной индукции постоянного магнитного поля при переменном электрическом

магнитного поля при переменном электрическом токе в контурах I = 0.055 мА.

По данным рис. 6 абсолютная крутизна преобразования датчиков, рассчитанная как наклон касательной к математической кривой, аппроксимирующей экспериментальную зависимость U(B), составила для конструкции рис. 3, $a K_{1
m экспер} \approx 350 \text{ B/Tл}$ и для конструкции рис. 3, $\delta K_{23 \text{кспер}} \approx 270 \text{ B/Tл. Экс$ периментально полученная относительная кругизна преобразования в исследованных конструкциях равна для конструкции рис. 3, $a k_1 = 6200 \text{ B}/(\text{Tл} \cdot \text{A})$, для конструкции рис. 3, $\delta k_2 = 4800 \text{ B}/(\text{Tл} \cdot \text{A})$. Следует указать, что экспериментально полученные значения чувствительностей для рассматриваемых двух конструкций датчиков магнитного поля несколько занижены относительно теоретических оценок. Это может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, численные оценки были проведены в рамках квазистатической модели, дающей завышенный результат расчета прямого пьезоэлектрического эффекта. Во-вторых, расхождение теории с экспериментом отчасти связано с несовершенством сборки экспериментальных образцов, например, в части жесткости крепления магниточувствительного контура с пьезокерамическим преобразователем.



a — конструкция рис. 3, a; δ — конструкция рис. 3, δ

В заключение следует отметить, что представленные в данной работе новые магниточувствительные структуры обеспечили относительную чувствительность порядка 6000 В/(Тл · А), что в десятки раз превышает чувствительность описанных в литературе аналогов. Дальнейшие перспективы совершенствования предложенной конструкции лежат в области использования высокоэффективных миниатюризированных биморфных преобразователей толщиной менее 100 мкм, обладающих повышенной резонансной частотой, на которой минимизированы помехи, связанные с механической вибрацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО "НПЦ СпецЭлектронСистемы".

Список литературы

1. Крыканов И. М., Коплик А. Б., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В. Датчик постоянного магнитного поля на основе пьезоэлектрического кольца // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 18. С. 19—25.

2. Фетисов Ю. К., Чашин Д. В., Лебедев С. В., Сегалла А. Г., Итальянцев А. Г., Горнев Е. С. Пьезоэлектрический датчик магнитного поля на основе планарной биморфной структуры // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 45—48.

3. Итальянцев А. Г., Горнев Е. С., Шульга Ю. В. Способ изготовления мембранных структур: патент-заявка № 2009148177/28 (071159) от 25.12.2009 г.

УДК 621.315.592

И. Д. Бурлаков^{2, 3}, д-р техн. наук, проф., А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., С. Н. Несмелов¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Л. Я. Гринченко^{2, 3}, ¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, е-mail: vav@elefot.tsu.ru, ²Федеральное государственное унитарное предприятие "НПО "Орион", г. Москва, е-mail: idbur@orion-ir.ru ³Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

ΔЕТЕКТОРЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ΔИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ *p*—*i*—*n*-**СТРУКТУР ИЗ СОЕДИНЕНИЯ AlGaN**

Поступила в редакцию 05.03.2012

Проведен анализ технологий и характеристик "солнечно-слепых" и "видимо-слепых" детекторов на основе p—i—n-структур из AlGaN. Описаны матричные фотоприемные устройства, разработанные на основе p—i—nфотодиодов, а также исследования, посвященные созданию лавинных фотодиодов на основе p—i—n-структур из AlGaN.

Ключевые слова: AlGaN, "солнечно-слепой", "видимослепой", p—i—n-структуры, фотодиоды, ультрафиолетовый диапазон, матричные фотоприемные устройства

Введение

Ультрафиолетовое (УФ) излучение занимает диа-пазон 10...400 нм ($3 \cdot 10^{16}$...7, $5 \cdot 10^{14}$ Гц) и делится на следующие области: *A* — 320...380 (400) нм; *B* — 280...320 нм; C - 100...280 нм. Наибольший интерес с практической точки зрения представляет спектральная область УФ излучения, в которой детекторы нечувствительны к излучению Солнца, но возможно детектирование УФ излучения от искусственных объектов. За пределами земной атмосферы "солнечно-слепая" область начинается с длин волн, меньших, чем 185 нм, но в атмосфере в диапазоне длин волн 240...285 нм происходит сильное поглощение солнечного излучения парами озона и кислорода и именно этот диапазон предложено считать "солнечно- слепым" [1]. Наряду с "солнечно-слепым" диапазоном различают также и "видимо-слепой" диапазон: (290...300 нм) — (380...390 нм).

Ультрафиолетовые приемники, чувствительные в этих диапазонах, способствовали бы решению ряда важных практических задач в гражданских областях (УФ астрономия, медицина, криминалистика, калориметрия, спектрофотометрия, УФ фотолитография, искусствоведение, мониторинг пожарной безопасности, экологический мониторинг атмосферы, например обнаружение оксида азота и диоксида серы в ионосфере, мониторинг износа машин и механизмов, обнаружение гниения в продуктах питания, обнаружение и идентификация биологических веществ и т. д.). В военной технике такие детекторы можно применять в оптических системах по обнаружению ракет и предупреждению о ракетной опасности, а также по обнаружению компонентов биологического и химического оружия (за счет сильного поглощения излучения этими компонентами в УФ диапазоне).

УФ детекторы можно разделить в зависимости от механизма детектирования на фотонные и тепловые детекторы. Фотонные детекторы делятся на фотоэлектрические и фотометрические. Фотометрические детекторы имеют ряд существенных недостатков: их чувствительность ниже, чем чувствительность фотоэлектрических детекторов, спектральный отклик шире, их чувствительность не является линейной функцией падающего потока фотонов на данной длине волны [2]. Эти недостатки могут быть преодолены при разработке фотоэмиссионных детекторов или детекторов на основе полупроводниковых материалов. Наиболее часто используемые фотоэмиссионные детекторы являются фотоэлектронными умножителями с пропускающим УФ излучение кварцевым окном. Этот тип детекторов относительно дорог и их квантовая эффективность при длинах волн, меньших 300 нм, обычно составляет 30...40 %. Лучшие фотоэлектронные умножители фирмы Hamamatsu в области 200...300 нм имеют чувствительность, эквивалентную удельной обнару-жительной способности, более 10^{14} см \cdot BT⁻¹ \cdot Гц^{1/2}. Однако фотоэлектронные умножители громоздки, требуют высокого напряжения и большого энергопотребления, а также чувствительны к магнитным полям. Кремниевые УФ детекторы являлись одним из самых распространенных типов УФ детекторов вследствие высокого уровня развития кремниевой технологии. Такие детекторы имели внешнюю квантовую эффективность 50...70 % и чувствительность до длины волны 120 нм. Однако кремниевые детекторы также чувствительны в видимом и инфракрасном диапазонах и их можно сделать "солнечно-слепыми" или "видимо-слепыми" только при использовании спектральных фильтров внешней оптики.

Для создания УФ детекторов перспективно применение широкозонных полупроводников, таких как GaN, SiC, AlGaN. Полупроводники GaN и SiC имеют широкую запрещенную зону (4H-SiC = 3,2 эВ и GaN = 3,4 эВ) и являются "видимо-слепыми". Малые токи утечки по сравнению с кремниевыми детекторами делают эти материалы хорошими кандидатами для высокочувствительного "видимослепого" детектирования. Тройной сплав AlGaN имеет прямую запрещенную зону, ширина которой в зависимости от соотношения компонентного состава Al и Ga может изменяться от 3,4 до 6,2 эВ, что соответствует изменению граничной длины волны от 365 до 200 нм [4]. Кроме того, AlGaN обладает подходящими свойствами электронного транспорта, является физически прочным и химически инертным материалом, имеет высокую коррозионную стойкость и не токсичен. Эти свойства делают перспективной разработку УФ детекторов на основе AlGaN для работы в условиях агрессивных сред и при высоких температурах. На основе широкозонных полупроводников разработаны различные типы детекторов: *p*-*i*-*n*-фотодиоды, лавинные фотодиоды на p-i-n-структурах, детекторы на основе системы металл-полупроводник (барьеры Шоттки) и металл-полупроводник-металл (MSM) [3]. Целью данной статьи является анализ последних достижений в области создания ультрафиолетовых "солнечно-слепых" и "видимослепых" детекторов на основе тройного соединения AlGaN с использованием p-i-n-структур, в том числе матричных фотоприемных устройств (МФПУ).

Р-і-п-фотодиоды

Барьеры Шоттки и p-i-n-фотодиоды обладают высокой квантовой эффективностью без смещения. Фотодиоды Шоттки менее популярны, чем p-i-n-фотодиоды, так как недостатком приборов с внутренней фотоэмиссией являются ограничения солнечной слепоты и меньшее встроенное электрическое поле, чем в p-i-n-фотодиодах. В то же время их преимуществом является отсутствие области материала с p-легированием, который трудно получить в AlGaN с высоким содержанием Al.

Технология получения слоев A1GaN достаточно сложна, но к настоящему времени является достаточно зрелой. Методами молекулярно-лучевой эпитаксии или химическим осаждением из паров металлоорганических соединений (MOCVD) можно получать слои A1GaN как *p*- так и *n*-типа в широком диапазоне толщин на различных подложках.

Обратно-освещенные AlGaN *p*—*i*—*n*-фотодиоды с поглощающим слоем из GaN впервые были созда-

ны фирмой *Honewell* в 1998 г. [5]. С тех пор быстро прогрессировала область p-i-n-архитектур с освещением с обратной стороны. Группа *NCSU/Honewell/NVESD* сообщала о разработке матричных фотоприемных устройств формата 32×32 и 128×128 элементов с поглощающим слоем из GaN [6]. Первые "солнечно-слепые" приборы с поглощающим слоем из AlGaN с граничной длиной волны 280 нм, которой соответствует состав Al x = 0,4 в Al_xGa_{1-x}N, были представлены *Cree Ligthing* [7], *University of Texas* [8] и *NCSU* [9]. Во всех случаях пленочные p-i-n-структуры выращивались методом MOCVD на сапфировых подложках.

В работе [10], опубликованной группой сотрудников из *BAE Systems*, США, в 2001 г., представлены результаты формирования изображений в УФ диапазоне с помощью МФПУ формата 256 × 256, в котором использовались обратно освещенные матрицы p-i-n-фотодиодов с гетеропереходами на основе AlGaN. Схематически гибридная матрица показана на рис. 1 (см. третью сторону обложки).

Отмечается, что использование p-i-n-фотодиодов из AlGaN при нулевом смещении предоставляет ряд преимуществ: это очень малый темновой ток, при котором можно пренебречь шумом типа 1/f, непреднамеренно-легированный *n*-слой практически полностью обедняется при нулевом смещении, что обеспечивает эффективный сбор фотоносителей в электрическом поле и снижение вклада диффузионных процессов.

Другим центром по разработке УФ матриц и приборов на их основе в США является Университет штата Северная Каролина, работающий в контакте с поддерживающей фирмой *Honeywell*. Были проделаны работы по созданию "видимо-слепых" и "солнечно-слепых" матриц формата 128×128 и 320×256 и камер для получения УФ изображений на основе этих матриц [11]. Диодные структуры изготовлялись нанесением AlGaN из газовой фазы с участием металлоорганических соединений (MOVPE) в реакторе низкого давления с вертикальным потоком при вращении подложки с высокой скоростью в процессе выращивания.

Схема структур, предназначенных для работы в диапазоне 320...360 нм ("видимо-слепые" структуры), приведена на рис. 2, *а*. Конструкция структуры предназначена для освещения через подложку. Излучение с длинами волн, меньшими, чем 320 нм, поглощается в базовом слое $Al_{0,23}Ga_{0,77}N$, не достигая перехода, а излучение с длиной волны 365 нм соответствует краю оптического поглощения GaN при 300 К. На рис. 2, *б* показана схема структуры, чувствительной к излучению "солнечно-слепого" диапазона (240...285 нм).



гис. 2. Схематическое изооражение структур, используемых дл и "солнечно-слепых" (б) УФ фотодиодов [11]



Рис. 3. Спектральные характеристики чувствительности "видимо-слепого" фотодиода (а) и "солнечно-слепого" фотодиода (б) [11]

Матрицы изготовляли по стандартной полупроводниковой технологии, включающей фотолитографию с использованием специально разработанных масок, реактивного ионного травления для выделения мезаструктур и металлизации, обеспечивающей омические контакты к слоям *n*-и *p*-типа. Матрицы УФ фотодиодов соединены со считывающей интегральной схемой (ROIC) с помощью индиевых столбиков. На рис. 3, *a* показана спектральная характеристика "видимо-слепого" фотодиода, а на рис. 3, δ — "солнечно-слепого" фотодиода.

УФ изображение, полученное с помощью "видимо-слепого" МФПУ формата 320 × 256 показано на рис. 4. Было протестировано несколько "солнечнослепых" матриц, однако только некоторые из них были пригодны для получения изображения. В остальных низкое качество материала с высоким содержанием алюминия — базового материала для создания "солнечно-слепых" элементов и матриц, не позволило добиться высокого качества изображения.

В работе [12], совместно опубликованной сотрудниками из *BAE Systems, EMCORE Corporation, Boston University, The University of Texas at Austin, Cree Lighting Company*, сообщается о разработке технологии фотодиодов на основе AlGaN для создания высокопроизводительных гибридных МФПУ формата 256 × 256 для "солнечно-слепого" детектирования в спектральном диапазоне 260...280 нм. Эти гибридные ультрафиолетовые матричные фотоприемные устройства состояли из обратно освещенных p-i-n-фотодиодов на основе AlGaN,



Рис. 4. УФ изображение, полученное "видимо-слепой" матрицей формата 320 × 256 [11]

действующих при нулевом напряжении смещения, а также КМОП кремниевой считывающей интегральной схемы, соединенной с кристаллом. Улучшения в технологии материала AlGaN и разработке прибора позволили обеспечить высокую квантовую эффективность и предельно низкий ток утечки для достижения высокой производительности матриц p-i-n-фотодиодов формата 256 × 256, действующих в "солнечно-слепом" диапазоне 260...280 нм. Для этих матричных

фотоприемных устройств были измерены шумы, эквивалентные освещенности (NEI). Средние значения NEI при 1 Гц составляли 250...500 фотон/(пиксель • с), с лучшими значениями, не превышающими 90 фотон/(пиксель • с) при 1 Гц. Полученные изображения с помощью УФ "солнечно-слепых" матриц приведены на рис. 5 (см. третью сторону обложки).

Другим центром разработок УФ матричных фотоприемников в США является Северо-Западный университет штата Иллинойс, специализирующийся на "солнечно-слепых" фотоприемниках и матрицах [13, 14]. Разработчики из Северо-Западного университета использовали для получения "солнечно-слепых" матриц, в основном, ту же технологию (материал, технология получения слоев фотодиодов, их структура), что и их коллеги из Северной Каролины. По сравнению с ранее разработанными солнечно-слепыми МФПУ были использованы другие компонентные содержания Al в *n*-слое и *i*-слое, а также в роли *p*-слоя выступал *p*-GaN, что позволило увеличить внешнюю квантовую эффективность до 68 %. Пример изображения, полученного с помощью "солнечно-слепой" матрицы, показан на рис. 6 (см. третью сторону обложки).

Группой авторов из Шанхайского института технической физики Китайской академии наук [15] проведена разработка считывающей схемы для МФПУ на основе p-i-n-структур из AlGaN. Авторы из Института полупроводников Китайской академии наук (Beijing) [16] разработали "солнечно-слепую" ультрафиолетовую матрицу формата 128 × 128 элементов. Компонентный состав Al в слое окна *n*-типа $Al_xGa_{1-x}N$ составлял 71 %, а тот же состав в ненамеренно легированном поглощающем слое — 52 %. Фототок был равен 2,7 нА при падающей оптической мощности 0,12 мВт и длине волны 246 нм. При выращивании структур для детекторов сначала при высокой температуре наносился буферный слой AlN толщиной 0,7 мкм, затем создавалась сверхрешетка AlN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N толщиной 0,15 мкм. Потом на слой сверхрешетки наносилась структура *p*-Al_{0,52}Ga_{0,48}N/*i*-Al_{0,52}Ga_{0,48}N/*n*-Al_{0 71}Ga_{0 29}N, которая включала слой *n*-типа про-



Рис. 7. Спектральные зависимости чувствительности по току изготовленных детекторов при различных напряжениях [16]

водимости, легированный кремнием, толщиной 0,6 мкм, активную область толщиной 0,15 мкм и *p*-область толщиной 0,3 мкм, легированную магнием. Для активации примеси в *p*-AlGaN использовали быстрый термический отжиг. Спектральные зависимости чувствительности изготовленных детекторов показаны на рис. 7.

В табл. 1 приведены технологические параметры "солнечно-слепых" и "видимо-слепых" матричных фотоприемных устройств на основе *p*—*i*—*n*- структур из AlGaN, а также указан спектральный диапазон чувствительности матриц.

В табл. 2 приведены рабочие параметры МФПУ. Следует отметить, что в работах Университета штата Северная Каролина, США, приводятся значения внутренней квантовой эффективности, а в других работах — внешней квантовой эффективности. В табл. 2 приведены наилучшие с точки зрения пороговых характеристик параметры МФПУ. В качестве подложки во всех разработках использовали сапфир. Схему считывания создавали с помощью КМОП-технологии. Темновой ток детекторов, разработанных в Университете штата Северная Каролина, США, составлял (3...7) · 10⁻¹⁶ А.

Лавинные фотодиоды

Фотодетекторы на основе AlGaN способны реализовать высокоэффективный "солнечно-слепой" режим работы. Однако для того чтобы эти детекторы эффективно конкурировали с существующими фотоумножителями, они должны иметь похожую чувствительность. Фотоумножители обеспечивают очень высокую чувствительность за счет внутреннего усиления (обычно ~10⁶), однако эти детекторы громоздки, хрупки, стеклянные трубки

Таблица 1

Таблица 2

"Солнечно-слепые" и "видимо-слепые" матричные фотоприемные устройства на основе *p—i—n-*структур из AlGaN: технологические параметры и спектральный диапазон

Научная группа, ссылка, год публикации	Технология	Формат матрицы	Размер пикселя, мкм	Шаг матрицы, мкм	Состав Al в поглоща- ющем слое, толщина	Спектральный диапазон, нм
BAE Systems, CIIIA[10], 2001	MOCVD	256 × 256	30 × 30	_	0,2	310325
Университет штата Северная Каролина,	MOVPE	256 × 256	24 × 24	30	0	"Видимо-слепой"
США [11], 2002 Vuunanauman Cananuag Kanaguua	MOVDE	120×120	22 × 22	20	0.45	"Солионно одолой"
США [11]. 2002	MOVIE	120 ~ 120	32 ~ 32	30	0,45	Солнечно-сленои
Северо-Западный университет штата	MOCVD	320 × 256	25×25	30	0,32	"Солнечно-слепой"
Иллинойс, США[13,14], 2005						
BAE Systems, CIIIA [12], 2006	MOCVD	256×256	30×30	_	0,47	260280
Институт полупроводников Китайской	MOCVD	128×128	44×44	50	0,52	225255
академии наук, Beijing, Китай [16], 2009						

"Солнечно-слепые" и "видимо-слепые" матричные фотоприемные устройства на основе *p-i-n*-структур из AlGaN: рабочие параметры

Научная группа, ссылка, год публикации	Квантовая эффектив- ность, %	$R_0A,$ Om · cm ²	Чувстви- тельность по току	$D^*,$ см · Вт ⁻¹ · Гц ^{1/2}	Работо- способность, %
BAE Systems, CIIIA[10], 2001	62	$>7 \cdot 10^{8}$	_	_	94,8
Университет штата Северная Каролина,	82	$5 \cdot 10^{9}$	0,20 A/Bt	$6 \cdot 10^{13}$	>95
США [11], 2002			при 358 нм		
Университет штата Северная Каролина,	53	$2 \cdot 10^9$	0,0952 A/Bt	$3,3 \cdot 10^{13}$	—
США [11], 2002			при 265 нм		
Северо-Западный университет штата	68	—	—	—	—
Иллинойс, США [13, 14], 2005		10		12	
BAE Systems, CIIIA [12], 2006	58	$7 \cdot 10^{10}$	—	$2 \cdot 10^{13}$	99,8
Институт полупроводников Китайской	—	_	0,023 A/Bt	—	—
академии наук, Beijing, Китай [16], 2009			при 246 нм		

Примечание. *D*^{*} — обнаружительная способность, а *R*₀*A* — произведение сопротивления при нулевом смещении на площадь чувствительного элемента детектора.

требуют больших смещений (порядка 1000 В) для эффективной работы. Для некоторых применений, таких как раннее обнаружение ракетной угрозы, безопасная связь, обнаружение химических и биологических угроз, ультрафиолетового мониторинга окружающей среды, большие размеры, требования по напряжению фотоумножителей являются серьезными недостатками, и крайне желательно иметь малые по размеру полупроводниковые фотодетекторы, обладающие подобной чувствительностью. В полупроводниках можно реализовать внутреннее усиление при лавинном умножении в сильных электрических полях. В отличие от усиления фотопроводимости, ранее достигнутого для приборов на основе AlGaN, лавинное умножение в принципе способно обеспечить низкий шум и малое время отклика при увеличении чувствительности таких фотодетекторов.

Реализация на основе AlGaN материала лавинных фотодиодов (ЛФД) сложна из-за ряда проблем, связанных с высокой плотностью дислокаций, низкой эффективностью легирующих примесей, рассогласованием постоянных решетки и коэффициентов теплового расширения с сапфировой подложкой. Эти проблемы усугубляются для большого компонентного состава Al, который используется при создании "солнечно-слепых" приборов. Ранее были продемонстрированы ЛФД, основанные только на бинарном соединении GaN, которое имеет граничную длину волны 364 нм. По настоящему "солнечно-слепые" лавинные фотодиоды на основе AlGaN долгое время обсуждались только теоретически.

В работе [17] группы авторов из Северно-Западного университета штата Иллинойс, США, впервые было обнаружено лавинное усиление в "солнечнослепых" фотодетекторах на основе AlGaN. Технология выращивания материала и структура прибора близки к таковым для ранее разработанных "солнечно-слепых" детекторов. Прибор был создан для работы в режиме обратного освещения, в нем использован полированный с двух сторон сапфир в качестве подложки. Нижний буферный слой состоит из высококачественного AlN, выращенного поверх низкотемпературного буферного слоя толщиной 20 нм. Затем следует высоколегированный слой Al_{0.5}Ga_{0.5}N : Si с концентрацией донорной примеси $N_D \approx 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Активная p-i-n-область состоит из слоя Al_{0,45}Ga_{0,55}N:Si ($N_D \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) толщиной 100 нм, последующего поглощающего слоя Al_{0.38}Ga_{0.62}N с концентрацией донорной примеси $N_D \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, толщиной 200 нм и слоя $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$: Mg с концентрацией акцепторной примеси $N_4 \approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ толщиной 50 нм. Структура затем покрывалась тонким слоем GaN:Mg с концентрацией акцепторной примеси $N_A \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для реализации преимуществ гетероструктуры p-GaN/p-AlGaN и формирования омических контактов к областям р-типа. Прибор создавали формированием мезаструктуры размерами 25 × 25 мкм, причем омические контакты выполнены из Ti/Al и Ni/Au. Поверхность прибора затем пассивировалась с использованием диэлектрического покрытия SiO₂.

Фотоотклик несмещенного прибора сначала измеряли при использовании ксеноновой дуговой лампы высокой интенсивности и монохроматора. Спектральный отклик имел максимум при длине волны 278 нм и имел полную ширину по уровню половины максимальной амплитуды ~10 нм. Абсолютный отклик спадал на три порядка амплитуды от максимума в ближней УФ области.

Вольт-амперные характеристики при обратном смещении изготовленных приборов измеряли в темноте и при освещении широкой полосой УФ излучения от ксеноновой лампы. Вольт-амперные характеристики, которые показывают зависимости плотности тока в темноте и при освещении, пока-

заны на рис. 8, *а*. Эти малые приборы имеют очень небольшой темновой ток при обратном смещении $(1,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2)$. При освещении эти приборы демонстрируют большой фототок, который увеличивается при обратном смещении, большем, чем 12 В. Лавинное умножение (*M*) рассматривается как разность между первоначальным умноженным током и умноженным темновым током, деленная на разность между исходным током без умножения и темновым током без умножения:

$$M = \frac{I_{\rm OCB}(V) - I_{\rm TEMH}(V)}{I_{\rm OCB}(0) - I_{\rm TEMH}(0)}.$$





Токи без лавинного умножения определяются из прямой части кривой вблизи нулевого смещения. Фототок и соответствующее усиление показаны на рис. 8, δ . Физически лавинный коэффициент умножения является функцией ионизационного коэффициента α и ширины области умножения W. Можно использовать эмпирическое выражение, которое моделирует ионизационный коэффициент с помощью двух подгоночных параметров α_0 и C:

$$M = \exp(W\alpha) = \exp\left\{W\alpha_0 \exp\left\{\frac{-C \cdot W}{V}\right\}\right\}.$$

Эта оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными до обратного смещения 60 В. При обратном смещении 60 В коэффициент умножения достигает максимального значения, равного 700, при дальнейшем увеличении обратного смещения коэффициент умножения насыщается или даже уменьшается.

Исследованные приборы показывают мягкий лавинный пробой, при котором коэффициент умножения увеличивается экспоненциально при пятикратном возрастании напряжения, не показывая режим резкого гейгеровского пробоя. Полученные результаты объясняются резким различием ионизационных коэффициентов для электронов и дырок [17].

С использованием одномерной модели конечных элементов исследовано распределение электрического поля в области умножения. Профили электрического поля для нескольких значений приложенного напряжения показаны на рис. 9. Сообщалось о достижении в лавинных фотодиодах на основе AlGaN значения коэффициента умножения, равного 1000, при обратном напряжении около 90 В, что соответствует напряженности электрического поля в структуре 2,5 MB/см [18].

Технология изготовления структур ЛФД была близка к технологии, описанной в работе [17]. Общий проводящий слой *n*-типа состоял из Al_{0.5}Ga_{0.5}N:Si-In и имел концентрацию основ-

ных носителей $n \approx 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и подвижность основных носителей $\mu \approx 60$ см²/(B · c).

Сначала вольт-амперные характеристики изготовленных приборов исследовали в темноте при малых приложенных смещениях. Эти приборы площадью 625 мкм² имели очень низкие темновые токи ($1,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$). Сравнение с большими значениями плотностей тока (10^{-3} A/cm^2) приборов большей площади (1 мм^2) свидетельствует о доминирующей роли дефектов в токе утечки. Авторы работы [18] отмечают, что ЛФД на основе



Рис. 9. Распределения электрического поля при различных обратных смещениях [17]

AlGaN должны иметь размер менее 50 мкм для того, чтобы избежать увеличения тока, связанного с дефектами. Измерен фотоотклик несмещенных детекторов при использовании ксеноновой дуговой лампы и монохроматора (рис. 10, *a*). Несмещенный прибор показывал максимум чувствительности, равный 102 мА/Вт при 280 нм с шириной на уровне половины максимума около 10 нм, что соответствует значению 45 % для внешней квантовой эффективности (рис. 10, *б*).

Затем были измерены вольт-амперные характеристики при подаче обратного смещения до 100 В в темноте и при освещении УФ излучением. Рассчитанный фототок и соответствующий коэффициент умножения показаны на рис. 11.

Исследованные приборы показывали мягкий лавинный пробой, начиная с обратного смещения 15 В. Усиление затем увеличивалось экспоненциально, пока не происходило насыщение на уровне, превышающем 1000, при напряжении около 90 В. В отли-



Рис. 10. Спектральные зависимости чувствительности R (a) и внешней квантовой эффективности (EQE) (б) для несмещенного детектора [18]



(левая ось) и соответствующий коэффициент умножения (правая ось) [18]

чие от ЛФД на основе GaN в исследованных образцах не наблюдался резкий гейгеровский пробой.

В результате проведенного моделирования была проведена оценка значения напряженности электрического поля, которое составило в начале умножения только ~5 · 10⁵ В/см, но увеличилась до $\sim 2.5 \cdot 10^6$ В/см в начале насыщения коэффициента умножения. Возможно, что максимальная напряженность электрического поля значительно больше вследствие неоднородностей по легированию и наличия ионизованных дефектов. Моделирование показывает также, что большое электрическое поле присутствует не только в области умножения, но и в других областях структуры, что связано с проблемами получения высоколегированного AlGaN. Ширина эффективной области умножения близка к 300 нм, вместо запланированных 200 нм. Зенеровское туннелирование не является доминирующим процессом усиления, что следует из сильной температурной зависимости темновых вольт-амперных характеристик. Усиление фотопроводимости можно исключить, поскольку не наблюдается типичной для данного механизма линейной зависимости коэффициента умножения от напряжения (наблюдается экспоненциальное увеличение). По-



Рис. 12. Зависимость коэффициента умножения M "солнечно-слепого" ЛФД на основе $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ от обратного напряжения (*a*) и спектральные зависимости чувствительности (*R*) и внешней квантовой эффективности (*EQE*) для "солнечно-слепого" ЛФД на основе $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ диаметром 100 мкм при нулевом напряжении смещения (*б*) [19]

этому наблюдаемое усиление связано с лавинным умножением.

В работе [19] группы авторов из Sun Yet-sen University, Китай, сообщается о разработке и исследованиях солнечно-слепых" лавинных фотодиодов на основе AlGaN, выращенного методом MOCVD на сапфировых подложках (с-плоскость). Изготовленные приборы с диаметром активной площади 100 мкм демонстрировали максимальную чувствительность 79,8 мА/Вт при 270 нм и нулевом смещении, что соответствует внешней квантовой эффективности 37 %. Усиление, достигающее более чем 2500, наблюдалось в этих приборах. Эпитаксиальные структуры *p*—*i*—*n*-фотодиодов разработаны для работы в "солнечно-слепом" режиме с высоким коэффициентом умножения. При этом эпитаксиальные слои для создания "солнечно-слепых" фотодиодов на основе Al_{0.4}Ga_{0.6}N выращивали на сапфировой подложке с помощью MOCVD. Сначала наносился оптимизированный высокотемпературный буферный слой AlN. Затем сверху буферного слоя создавалась сверхрешетка ИЗ шести периодов Al_{0.4}Ga_{0.4}N/AlN (5 нм/5 нм) для согласования напряжений и снижения плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях. За слоями сверхрешеточной структуры следовал намеренно нелегированный слой Al_{0.4}Ga_{0.6}N толщиной 0,8 мкм. После этого создавались слои *p*—*i*—*n*-структуры: слой омического контакта n^+ -Al_{0,4}Ga_{0,6}N, легированный кремнием, толщиной 0,5 мкм, намеренно нелегированный активный слой Al_{0,4}Ga_{0,6}N толщиной 0,15 мкм и слой *p*-Al_{0.4}Ga_{0.6}N толщиной 35 нм. Для снижения сопротивления *р*-контакта и облегчения сбора носителей сверху *p*-*i*-*n*-структуры создавались варизонный слой *p*-Al_xGa_{1-x}N и слой *p*-GaN толщиной 35 нм. С помощью высокоразрешающей рентгеновской дифракции показано, что слои Al_{0.4}Ga_{0.6}N имели высокое кристаллическое качество с плотностью винтовых пронизывающих дислокаций ~5,6 \cdot 10⁷ см⁻². Мезаструктуры создавали по традиционной технологии, при этом не использовали антиотражающие по-

крытия или пассивацию.

Изготовленные фотодиоды показывали очень низкий темновой ток. При обратном смещении 10 В наблюдался темновой ток 3,3 пА, что соответствует плотности тока $7,88 \cdot 10^{-9}$ A/см². Темновой ток экспоненциально увеличивается с ростом обратного смещения. Фототок при УыФ облучении является достаточно плоской функцией напряжения при значениях, меньших, чем 50 В.

На рис. 12, *а* показана зависимость коэффициента лавинного умножения "солнечно-слепого" ЛФД. Показано, что резкое увеличение коэффициента умножения происходит после начала пробоя. Средняя напряженность электрического поля в области умножения при начале пробоя (-58 В) согласно оценкам составляет 2,6 МВ/см. Коэффициент умножения увеличивается более чем на два порядка амплитуды при увеличении обратного смещения только на 4 В (от -58 до -62 В). При обратном смещении -62 В коэффициент умножения достигает максимального значения, превышающего 2500. Это наибольшее значение коэффициента усиления, достигнутое для "солнечно-слепых" ЛФД на основе AlGaN. Однако эти результаты противоречат ранее полученным результатам [17, 18], которые свидетельствовали о мягком лавинном пробое, при котором коэффициент умножения увеличивался экспоненциально при возрастании напряжения в 5 раз.

На рис. 12, δ показаны зависимости чувствительности R и внешней квантовой эффективности EQE от длины волны для приборов диаметром 100 мкм при нулевом напряжении смещения. Спектральная чувствительность прибора имеет резкую границу при 275 нм, что позволяет считать изготовленные приборы "солнечно-слепыми". При нулевом смещении прибор показывает максимальную чувствительность 79,8 мА/Вт при 270 нм, что соответствует внешней квантовой эффективности 37 %. Измерения вольт-амперных характеристик при обратных температурах позволяют сделать вывод о том, что внутреннее усиление в изготовленных приборах происходит за счет лавинного умножения носителей в активной области.

Таким образом, разработка ЛФД на основе p *i*—*n*-структур из AlGaN показала, что возможно создать приборы с воспроизводимыми значениями коэффициента усиления, достигающими 2500 при обратном смещении около 60 В.

Заключение

Разработка УФ матричных фотоприемных устройств, чувствительных в "солнечно-слепом" и "видимо-слепом" диапазонах, проводится в основном научными группами из США. В США с конца 90-х годов прошлого века разработкой УФ матриц, соединенных с ROIC, интенсивно занимаются: группа фирм во главе с *BAE Systems* [10, 12]; группа фирм во главе с *Honeywell* [11]; Северо-Западный университет штата Иллинойс [13, 14]; Университет штата Северная Каролина [11]. Несколько позже матричные фотоприемные устройства на основе p-i-n-структур из AlGaN были созданы в Институте полупроводников Китайской академии наук, Beijing, Китай[16].

Технологии изготовления "видимо-слепых" и "солнечно-слепых" матриц сходны у различных научных групп. В качестве приемников УФ излучения были выбраны *p*—*i*—*n*-фотодиоды, создаваемые эпитаксиальными слоями $Al_xGa_{1-x}N$ с различным содержанием Al. Были разработаны методы получения слоев $Al_xGa_{1-x}N$ *n*- и *p*-типа. Слои выращивали методом MOCVD на сапфировых подложках (известно также использование метода MOVPE [11]). Формирование мезаструктур проводили с помощью фотолитографических масок и различных способов травления. Соединение пикселей со схемой считывания проводили с помощью индиевых столбов.

Уровень параметров, достигнутых тремя основными группами разработчиков из США, примерно одинаков и может быть охарактеризован следующими значениями параметров:

1. "Видимо-слепые" УФ матрицы (разработка Университета штата Северная Каролина) с форматами 128 × 128 и 320 × 256 элементов имели чувствительность в диапазоне 300...365 нм. Фотодиоды имели максимум чувствительности на длине волны 358 нм, равный 0,2 А/Вт, что соответствует внутренней квантовой эффективности до 82 % и удельной обнаружительной способности $D^* =$ = 6 · 10¹³ см · BT⁻¹ · Гц^{1/2} [11]. Количество пикселей, имеющих чувствительность не менее 50 % от максимальной, составляло не менее 95 %.

2. "Солнечно-слепые" УФ матрицы, разработанные в Университете штата Северная Каролина, имеют диапазон чувствительности 250...285 нм, формат матриц и размер пикселей такие же, как у "видимо-слепых" [11]. Матрицы разработки *BAE Systems* формата 256 × 256 элементов чувствительны в диапазоне (250...260) — (280...290) нм [12]. Фотодиоды "солнечно-слепых" матриц большинства разработчиков имели квантовую эффективность 50...58 %, наибольшие значения внешней квантовой эффективности получены в Северо-Западном университете штата Иллинойс (68 %) [14].

Качество изображений, полученных с помощью "солнечно-слепых" матриц, было заметно хуже, чем для "видимо-слепых" [11]. Несмотря на недостаточное качество изображения "солнечно-слепые" матрицы (в первую очередь, разработки *BAE Systems* [12]) можно успешно применять для детектирования объектов, излучающих в этой части УФ диапазона.

Одним из направлений дальнейшего развития УФ матриц является достижение уровня чувствительности лучших вакуумных УФ приемников. В связи с этим перспективны исследования эффектов лавинного умножения носителей в p-i-nструктурах. В настоящее время в Северо-Западном университете штата Иллинойс, США, [17, 18] и в Университете *Sun Yat-sen*, Китай [19] ведутся исследовательские работы по изучению "солнечнослепых" лавинных фотодиодов на основе p-i-nструктур из AlGaN. Научная группа из *Bilkent University*, Турция, использовала при разработке лавинных фотодиодов на основе AlGaN барьеры Шоттки [20]. Наибольшие значения коэффициента лавинного умножения, достигнутые в настоящее время, составляют 2500 и наблюдаются при обратном смещении значением несколько десятков вольт. Установлены отличия между лавинными фотодиодами на основе AlGaN и GaN, которые заключаются в характере пробоя при обратных смещениях. Проблемой при создании лавинных фотодиодов на основе AlGaN является создание высоколегированных однородных областей *n*- и *p*-типа проводимости.

Таким образом, в настоящее время в США достигнуты значительные успехи по разработке "видимо-слепых" и "солнечно-слепых" матричных фотоприемных устройств на основе p-i-n-структур из AlGaN. Разработки "солнечно-слепых" лавинных фотодиодов на основе AlGaN ведутся в нескольких странах, но носят пока исследовательский характер. Основными направлениями дальнейшего развития "солнечно-слепых" матриц на основе *p*-*i*-*n*структур из AlGaN следует считать: увеличение формата и качества матриц, а также процента выхода годных изделий, поиск новых технологических и конструкторских решений для достижения уровня чувствительности лучших вакуумных УФ приемников, повышение качества изображения в "солнечно-слепых" матрицах.

Список литературы

1. Long J. P., Varadaraajan S., Matthews J., Schetzina J. F. UV detectors and focal plane array imagers based on AlGaN pin photodiodes // Opto-Electronics Review. 2002. Vol. 10. N 4. P. 251–260.

2. Misra M., Bhattacharyya A., Moustakas T. D. Nitridebased UV detectors improve photodetection // Laser Focus World. 2008. Vol. 44. N 11, P. 64–66.

3. Wang Q., Savage S., Noharet B., Petermann I., Persson S., Almqvist S., Bakowski M., Andersson J. Y. Analysis and comparison of UV photodetectors based on wide bandgap semiconductors // Proc. of SPIE. 2010. Vol. 7602. P. 760225-1-760225-10.

4. Yuan Y., Zhang Y., Liu D., Chu K., Wang L., Li X. Performance of a 128 × 128 Solar-blind AlGaN Ultraviolet Focal Plane Arrays // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7381. P. 73810I-1–73810I-9.

5. Yang W., Nohova T., Krishnankutty S., Torreano R., McPherson S., Marsh H. Back-Illuminated GaN/AlGaN Heterojunction Photodiodes with High Quantum Efficiency and Low Noise // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 1086.

6. Brown J. D., Boney J., Matthews J., Srinivasan P., Schetzina J. F., Nohava T., Yang W., Krisnankutty S. UV-Specific (320–365 nm) Digital Camera Based on a 128 × 128 Focal Plane Array of GaN/AlGaN p–i–n Photodiodes // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. Vol. 5. P. 6.

Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. Vol. 5. P. 6. 7. Tarsa E. J., Kozodoy P., Ibbetson J., Keller B. P. Solar-Blind AlGaN-Based Inverted Heterostructure Photodiodes // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. 316 p. 8. Lambert D. J. H., Wong M. M., Chowdhury U., Collins C.,

8. Lambert D. J. H., Wong M. M., Chowdhury U., Collins C., Li T., Kwon H. K., Shelton B. S., Zhu T. G., Campbell J. S., Dupuis R. D. Back Illuminated AlGaN Solar-Blind Photodetectors // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 1900.

9. Brown J. D., Li J., Srinivasan P., Mathews J., Schetzina J. F. Solar-Blind AlGaN Heterostructure Photodiodes// MRS Internet J. Nitride Semicond. 2000. Vol. 5. #9. 10. Lamarre P., Hairston A., Tobin S., Wong K. K., Taylor M. F.,

10. Lamarre P., Hairston A., Tobin S., Wong K. K., Taylor M. F., Sood A. K., Reine M. B., Schurman M. J., Ferguson I. T., Singh R., Eddy C. R. AlGaN p—i—n Photodiode Arrays for Solar-Blind Applications // Mat. Res. Soc. Symp. 2001. Vol. 639. P. G.10.9.1—G.10.9.6.

11. Long J. P., Varadaraajan S., Matthews J., Schetzina J. F. UV detectors and focal plane array imagers based on AlGaN p—i—n photodiodes// Opto-Electronics Reviews. 2002. Vol. 10 (4). P. 251–260.

12. Reine M. B., Hairston A., Lamarre P., Wong K. K., Tobin S. P., Sood A. K., Cooke C., Pophristic M., Guo S., Peres B., Singh R., Eddy C. R., Chowdhury U., Wong M. M., Dupuis R. D., Li T., DenBaars S. P. Solar-blind AlGaN 256×256 p-i-n detectors and focal plane arrays // Proc. of SPIE. 2006. Vol. 6119. P. 611901-1.

13. McClintock R., Sandvik P., Mi K., Shahedipour F., Yasan A., Jelen C., Kung P., Razeghi M. $Al_xGa_{1-x}N$ Materials and Device Technology for Solar Blind Ultraviolet Photodetector Applications // Proc. of SPIE. 2001. Vol. 4288. P. 219–229.

14. McClintock R., Mayes K., Yasan A., Shiell D., Kung P., Razeghi M. 320×256 solar-blind focal plane arrays based on $Al_xGa_1 - xN$ // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86. P. 011117.

15. Yuan Y., Zhang Y., Liu D., Chu K., Wang L., Li X. Performance of a 128×128 Solar-blind AlGaN Ultraviolet Focal Plane Arrays // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7381. P. 738101.

16. Yan T., Chong M., Zhao D., Zhang S., Chen L. The Fabrication of a 128×128 Pixels Solar-blind AlGaN p—i—n Back-illuminated Ultraviolet Photodetector Array // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7383. P. 73831Q.

17. McClintock R., Yasan A., Minder K., Kung P., Razeghi M. Avalanche multiplication in AlGaN based solar-blind photodetectors // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. P. 241123-1— 241123-3.

18. McClintock R., Minder K., Yasan A., Bayram C., Fuchs F., Kung P., Razeghi M. Solar-blind avalanche photodiodes // Proc. of SPIE. 2006. Vol. 6127. P. 61271D-1–61271D-10.

19. Sun L., Chen J., Li J., Jiang H. AlGaN solar-blind avalanche photodiodes with high multiplication gain // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 97. P. 191103.

20. Tut T., Gokkavas M., Inal A., Ozbay E. $Al_xGa_{1-x}N$ -based avalanche photodiodes with high reproducible avalanche gain // Applied Physics: Letters. 2007. Vol. 90. P. 163506.

CONTENTS

Sakhanski S. P. *Management Model form in Growing Single Crystals Germany*.....2 The model of formation temperature on the job installing crystal growth of germanium by the method of "CZ", which allows control of the shape of crystals grown in the areas of direct and inverted cone. **Keywords:** model, shape, growth, single crystal germanium

Keywords: water, hydrogen, titanium disilicide, absorption coefficient, electrical resistivity, band gap

Averin I. A., Gubich I. A., Pecherskaya R. M. Formation and Study of Porous Oxide Films on Aluminum11 The results of study of formation of porous aluminum on the bulk and film base in an aqueous solution of oxalic acid are presented. The common features of growth of the oxide film under conditions of changing the current density and voltage are founded.

Keywors: electrochemical anodization, porous oxide alumina, morphostructure, atomic-force microscopy, scan, model

Keywors: magnetoelectric effect, composite structure, quartz, amorphous magnetic, magnetic field sensors

Eremkin V. V., Galii I. V., Nagaenko A. V., Panich A. A., Smotrakov V. G., Philippov S. E., Shilkina L. A. *Low Temperature Sintering of PZT Ptezoceramics, Intended for Co-Fired Multilayered Actuators* 17 It has been studied the influence of dispersion and phase structure of lead zirconate-titanate (PZT) powders, obtained by the methods of chemical coprecipitation of metal hydroxides and solid state synthesis, on conditions of sintering, microstructure and properties of piezoelectric ceramics. The considered methods of synthesis allow to lower temperature of ceramics sintering down to 1000 °C at conservation of high piezoelectric activity.

Keywors: actuator, piezoelectric, ferroelectric, ceramics, lead zirconate-titanate, microstructure, high energy milling

Keywords: gallium nitride (GaN), dry etching, inductively coupled plasma

Keywords: miniature pressure sensors, surface micromachining technology

The analysis of the current state and trends of photodetectors and focal plane array for the spectral range 0,19...1,1 micron on silicon-based p-n, p-i-n-photodiodes and on solid solutions InGaN photodiodes was carry out.

Keywords: photodetector, focal plane array, silicon photodiodes, p-i-n-photodiodes, solid solutions In-GaN photodiodes

Keywords: magnetic field sensor, PZT ceramics, piezoelectric element, bimorph structure, multiturn electromagnetic coil, Ampere force

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, ISSN 1813-8586)

The journal bought since november 1999. Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru; http://novtex.ru/nmst/

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор М. Г. Джавадян

Сдано в набор 18.04.2012. Подписано в печать 23.05.2012. Формат 60×88 1/8. Заказ МС612.

Цена договорная Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз».

Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 5/7, стр. 2, офис 2.

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 6, 2012 –