

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 9(170) ♦ 2014

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,
в систему Российского индекса научного цитирования

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н, проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН

Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

(Япония)

Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания)

Андреевский Р. А., д.х.н., проф.

Антонов Б. И.

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Быков В. А., д.т.н., проф.

Волчихин В. И., д.т.н., проф.

Горнев Е. С., д.т.н., проф.

Градецкий В. Г., д.т.н., проф.

Кальнов В. А., к.т.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Колобов Ю. Р., д.т.н., проф.

Кузин А. Ю., д.т.н., проф.

Мокров Е. А., д.т.н.

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Панфилов Ю. В., д.т.н., проф.

Петросянц К. О., д.т.н., проф.

Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Путилов А. В., д.т.н., проф.

Пятышев Е. Н., к.ф.-м.н.

Стриханов М. Н., д.ф.-м.н., проф.

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н., проф.

Тодуа П. А., д.т.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

Издается с 1999 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Подгорный Ю. В., Воротилов К. А., Лавров П. П., Сигов А. С. Вольт-амперные характеристики пористых пленок ЦТС 3

Мальцев П. П., Матвеев О. С., Федоров Ю. В., Гнатюк Д. Л., Крапущин Д. В., Зуев А. В., Бунегина С. Л. Монолитная интегральная схема усилителя со встроенной антенной для пятимиллиметрового диапазона длин волн 12

Пронин И. А., Аверин И. А., Мошников В. А., Якушова Н. Д., Кузнецова М. В., Карманов А. А. Перколяционная модель газового сенсора на основе полупроводниковых оксидных наноматериалов с иерархической структурой пор 15

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А., Несмелов С. Н., Коханенко А. П., Лозовой К. А. Технология создания структур с квантовыми точками Ge/Si молекулярно-лучевой эпитаксией 20

Синев Л. С., Рябов В. Т. Расчет коэффициентов напряжений в соединениях кремния со стеклом 32

Васильев В. Ю. Тренды развития методов химического осаждения из газовой фазы тонкопленочных материалов для прецизионных технологий 37

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Горох Г. Г., Захлебаева А. И., Белогуров Е. А., Хатько В. В., Таратын И. А. Химические газовые сенсоры на подложках из нанопористого оксида алюминия 45

Распопов В. Я., Малютин Д. М., Иванов Ю. В., Грязин Д. Г. Система ориентации на микромеханических акселерометрах 52

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) и научной электронной библиотеки (<http://elibrary.ru>). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2012 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)

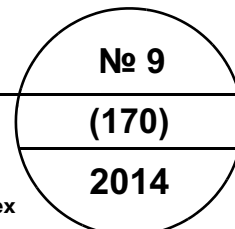
Адрес для переписки:

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

Journal of NANO- and MICROSYSTEM TECHNIQUE

NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586



Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. — **EDITOR IN CHIEF**
Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF
Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) —
DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF

Editorial council:

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.,
Cor.-Mem. RAS
Surov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Antonov B. I.
Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.)
Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Mokrov E. A., Dr. Sci. (Tech.)
Panfilov Ju. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Petrunkin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Piatishchev E. N., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Strikhanov M. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Volchihin V. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

Chugunova A. V.
Grigorin-Ryabova E. V.

Address:

4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia.
Tel/Fax: +7(499)269-55-10. Web: www.microsystems.ru/eng;
e-mail: nmst@novtex.ru

The Journal is included in the list
of the Higher Attestation Commission
of the Russian Federation,
in the Russian system of science citation index

Published since November 1999

CONTENTS

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

Podgorny Yu. V., Vorotilov K. A., Lavrov P. P., Sigov A. S.
Current-Voltage Dependencies of Porous PZT Films 3

**Maltsev P. P., Matveenko O. S., Fedorov Y. V., Gnatyuk D. L.,
Krapukhin D. V., Zuev A. V., Bunegina S. L.** 5 mm-Wave Am-
plifier Monolithic Integrated Circuit with Integrated Antenna . 12

**Pronin I. A., Averin I. A., Moshnikov V. A., Yakushova N. D.,
Kuznetsova M. V., Karmanov A. A.** Percolation Model Based
Gas Sensors Semiconductor Oxide Nanomaterials with Hier-
archical the Pore Structure 15

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

**Voitsekhovskii A. V., Kulchitskii N. A., Melnikov A. A., Nes-
melov S. N., Kokhanenko A. P., Lozovoy K. A.** Creation of
Structures with Ge/Si Quantum Dots by the Method of Mole-
cular Beam Epitaxy 20

Sinev L. S., Ryabov V. T. Coefficient of Thermal Expansion
Mismatch Induced Stress Calculation for Field Assisted Bond-
ing of Silicon to Glass 32

Vasilyev V. Yu. Trends of Thin Film Chemical Vapor Deposi-
tion Methods for Precision Technologies Applications 37

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

**Gorokh G. G., Zakhlebayaeva A. I., Belahurau Ye. A., Khat-
ko V. V., Taratyn I. A.** Chemical Gas Sensors on the Nanop-
orous Anodic Alumina Substrate 45

Raspopov V. Ya., Malyutin D. M., Ivanov Yu. V., Gryazin D. G.
System of Orientation on Micromechanical Accelerometers . . 52

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК 666.655

Подгорный Ю. В., канд. техн. наук, доц., вед. науч. сотр., e-mail: podgsom_2004@mail.ru,

Воротиллов К. А., д-р техн. наук, проф., директор НОЦ ТЦ, e-mail: vorotilov@mirea.ru,

Лавров П. П., аспирант, стажер-исследователь, e-mail: lavrov@mirea.ru,

Сигов А. С., академик РАН, президент МГТУ МИРЭА, e-mail: sigov@mirea.ru,
НОЦ "Технологический центр" МГТУ МИРЭА

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ЦТС

Поступила в редакцию 24.03.2014

Исследованы свойства сегнетоэлектрического гистерезиса и вольт-амперные характеристики (ВАХ) пористых пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС), полученных золь-гель методом с использованием поливинилпирролидона (PVP) в качестве порогена. Дан анализ механизмов транспорта носителей заряда в экспериментальных образцах.

Показано, что существенный вклад в результаты измерения тока утечки сегнетоэлектрических структур вносит компонента, обусловленная восстановлением поляризации. Максимальное значение данная составляющая тока утечки имеет при напряжении, близком к коэрцитивному, затем она уменьшается, что приводит к возникновению участка с отрицательной дифференциальной проводимостью. Доля этой компоненты в измеряемом токе уменьшается как при уменьшении скорости изменения испытательного напряжения, так и при большой собственной проводимости сегнетоэлектрической пленки.

Предложена модель, описывающая явление отрицательной дифференциальной проводимости с учетом релаксации сегнетоэлектрической поляризации. Разработана методика определения статической активной проводимости в сегнетоэлектрических пленках. Показано, что статическая омическая проводимость в пористых сегнетоэлектрических пленках на один-два порядка больше по сравнению с непористыми пленками.

Ключевые слова: активные диэлектрики, сегнетоэлектрики, тонкие пленки, токи утечки, вольт-амперные характеристики, отрицательная проводимость

Введение

Пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) благодаря их сегнетоэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам применяют во многих современных устройствах микроэлектроники и микромеханики, в том числе в памяти, актюаторах, сенсорах, пьезогенераторах энергии и др. [1].

В пьезоэлектрических микроэлектромеханических системах (МЭМС) используют сегнетоэлектрические пленки толщиной 1 мкм и более. Большинство методов осаждения сегнетоэлектрических пленок (химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель-метод, распыление в вакууме) оптимизированы для формирования тонких пленок менее 1 мкм. Формированию пленок большой толщины препятствует их растрескивание вследствие высоких механических напряжений, возникающих в циклах нагрева и охлаждения в процессах нанесения и кристаллизации [2–4].

Среди методов изготовления золь-гель-процесс обладает рядом преимуществ, таких как низкая температура формирования оксидных фаз, высокая степень очистки исходных соединений, возможность управления химическим составом и микроструктурой формируемых слоев, совместимость с технологическим циклом изготовления интегральных схем. Пленки ЦТС толщиной до микрометра обычно получают путем многократного послойного осаждения раствора с низкой вязкостью и термообработки каждого слоя [5–6]. Увеличение толщины пленок, как правило, приводит к их растрескиванию вследствие появления механических напряжений в плоскости пленки [7].

Добавление в исходные растворы металлоорганических соединений органических полимеров с амидными группами, таких как поливинилпирролидон (PVP), позволяет уменьшить механические напряжения в пленках и существенно повысить их стойкость к растрескиванию. Добавленный поли-

мер подвергается термодеструкции при термообработке, в результате чего в пленке образуется пористая структура, что обеспечивает релаксацию механических напряжений в пленке [8–11].

Таким образом, становится возможным формировать пленки толщиной более 1 мкм за одно или несколько нанесений. Однако зеренная структура сформированной пленки претерпевает существенные изменения. В связи с этим важным вопросом является изучение влияния пористой структуры пленок ЦТС на их физические свойства.

Целью настоящей работы является исследование влияния добавки органического полимера в пористых пленках ЦТС на процессы транспорта носителей заряда, формирующие токи утечки.

Методики формирования и основные характеристики пленок

Пленки ЦТС $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3$ осаждали из пленкообразующих растворов, синтез которых проводили по методике [5]. Для получения пористых пленок в исходный раствор добавляли 10 мас. % поливинилпирролидона (PVP) с молекулярным весом 29 000 [12].

Для нанесения пленок использовали кремниевые подложки со структурой Pt (150 нм) — TiO_2 (10 нм) — SiO_2 (300 нм) — Si . Пленкообразующий раствор наносили послойно методом центрифугирования с угловой скоростью 2700 об/мин. Каждый слой подвергали сушке в ИК печи ($\approx 150^\circ\text{C}$), затем изотермической сушке (пиролизу) при температуре 400°C в течение 10 мин. После этого на-

носили следующий слой и повторяли цикл термообработки.

После нанесения необходимого числа слоев проводили завершающий отжиг-кристаллизацию, при $T_{\text{кр}} = 650^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. В результате были сформированы пленки из растворов с PVP толщиной 200 нм (3 слоя) и 300 нм (5 слоев) и без PVP — толщиной 197 нм (5 слоев). Были получены и более толстые пленки толщиной до 2200 нм [12], однако в данной работе их исследование не проводили из-за необходимости высоких управляющих напряжений.

Толщину d и показатель преломления n пленок измеряли методом эллипсометрии (SE 850 Sentech). Измерение петель сегнетоэлектрического гистерезиса осуществляли на установке TF Analyzer 2000E компании AixACCT.

В табл. 1 приведены основные параметры диэлектрического гистерезиса исследуемых структур: P_r — остаточная поляризация, P_{rrel} — остаточная поляризация после релаксации в течение 1 с, E_{cr} — среднее значение коэрцитивного поля. Из приведенных результатов видно, что релаксация поляризации ($P_{rel} = P_r - P_{rrel}$) составляет 15...40 % и у пленок с PVP в процентном отношении она существенно выше. В то же время абсолютные значения релаксации поляризации во всех образцах различаются незначительно.

Исследование токов утечки

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) осуществлялось пикоамперметром Agilent 4140B со встроенным программируемым источником

Таблица 1

Характеристики МСМ-структур в области коэрцитивного поля

PVP, мас. %	d , нм	n	P_r , $\frac{\text{МККЛ}}{\text{см}^2}$	P_{rrel} , $\frac{\text{МККЛ}}{\text{см}^2}$	E_{cr} , $\frac{\text{кВ}}{\text{см}}$	t_{nd} , с	t_{ms} , с	E_{min} , $\frac{\text{кВ}}{\text{см}}$	E_{max} , $\frac{\text{кВ}}{\text{см}}$	E_{rec} , $\frac{\text{кВ}}{\text{см}}$	P_{rec} , $\frac{\text{МККЛ}}{\text{см}^2}$	σ_{Id} , $\frac{\text{пСм}}{\text{м}}$	σ_{sr} , $\frac{\text{пСм}}{\text{м}}$
0	197	2,5	29	24	74	0,5	0,1	42	157	63	2,1	23	2,7
						1		44	168	64	1,9	13	
						2	0,7	48	151	70	1,8	3,5	
						5		30	149	62	1,8	2,8	
10	300	2,14	23	18,6	73	0,1	0,02	47	113	77	2,1	330	31
						0,5	0,1	56	114	62	2,0	130	
						1		37	168	—	—	110	
						2		35	168			72	
						5		37	168			53	
	200	2,03	13	9,0	66	0,5	0,02	71	154	81	1,8	460	250
						1		67	135	71	2,2	350	
						2		67	179			280	
						5	0,1	77	154			270	

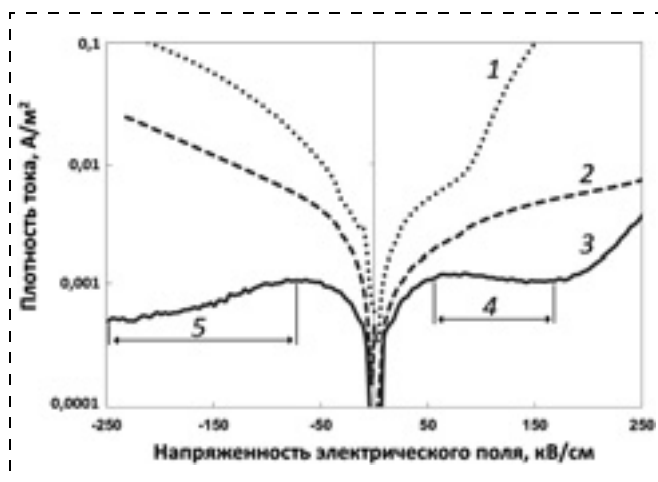


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики, измеренные с номинальным временем задержки $t_{nd} = 0,5$ с:

1 — 10 мас. % PVP, $d = 200$ нм; 2 — 10 % PVP, $d = 300$ нм; 3 — без PVP, $d = 197$ нм; 4 и 5 — области с отрицательной дифференциальной проводимостью

постоянного напряжения. Для минимизации тока поляризации перед началом измерений проводилась предварительная поляризация пленок напряжением той же полярности, что и испытательное напряжение [13–15]. Изменение напряжения при измерении ВАХ производилось ступенчато с различными номинальными значениями времени задержки t_{nd} . После очередного приращения напряжения $\Delta U = 0,07$ В через время задержки проводили измерение тока.

На рис. 1 представлены ВАХ экспериментальных образцов, измеренные с номинальным значением времени задержки $t_{nd} = 0,5$ с. На рисунке видно, что ток утечки пленок ЦТС, сформированных из растворов с PVP, на 1...1,5 порядка больше по сравнению с токами утечки в пленке ЦТС без PVP.

На экспериментальных ВАХ можно выделить несколько областей, для которых характерны различные механизмы проводимости.

В области низких полей (до ~ 45 кВ/см) ток утечки хорошо моделируется суммой омического тока и тока линейной поляризации (смещения) [13, 14]. При этом доля тока смещения быстро уменьшается по сравнению с линейно возрастающим омическим током при линейном ступенчатом изменении напряжения [14].

В области от 50 до 200...250 кВ/см ВАХ пленок ЦТС без PVP имеют участки (4 и 5, см. рис. 1) с ярко выраженной отрицательной дифференциальной проводимостью. Необходимо отметить, что при больших значениях времени задержки или большом омическом токе утечки эти участки вырождаются в плато или имеют точку перегиба, что видно на ВАХ пленок ЦТС, модифицированных PVP. Феномен отрицательной проводимости часто наблюдается в поликристаллических плен-

ках титаната бария, а также эпизодически в пленках ЦТС и обсуждается в литературе многими авторами [16–18]. Предлагаются различные модели, описывающие механизм переноса в области отрицательной проводимости, например, модель межзонного туннелирования [17] или диффузионная модель Добера—Скотта [18].

Рассмотрим явление отрицательной проводимости с учетом релаксации сегнетоэлектрической поляризации ($P_r - P_{rel}$, см. табл. 1), что ранее во внимание не принималось (не учитывалось).

Как известно, после поляризации сегнетоэлектрических пленок происходит процесс их частичной деполяризации, при этом уменьшение заряда спонтанной поляризации может составлять от 20 до 60 % [19]. Объяснить это можно следующим образом. Каждый сегнетоэлектрический конденсатор содержит множество доменов. Локальное окружение каждого домена (например, кристаллические дефекты, механические напряжения, объемный заряд, границы с соседними доменами и пр.) влияет на их поведение так, что в значениях коэрцитивного поля доменов наблюдается большая дисперсия [19]. Предположим, что к предварительно поляризованной структуре металл — сегнетоэлектрик — металл (МСМ) в целях переключения поляризации приложено внешнее нарастающее поле. Очевидно, если его направление совпадает с направлением внутреннего локального поля конкретного домена, тогда этот домен переключится при значении внешнего поля, меньшем среднего коэрцитивного значения для всей структуры. В то же время, если для другого домена полярность локального поля противоположна полярности внешнего переключающего поля, для его переключения потребуется соответственно поле, большее среднего коэрцитивного, и он переключится по времени позже первого. При смене полярности переключающего поля порядок переключения этих доменов будет зеркальным. Очевидно, домены, для переключения которых требуется внешнее поле больше среднего коэрцитивного, оказываются наименее устойчивыми после прекращения действия этого поля. Такие "неустойчивые" домены в состоянии хранения поляризации, т. е. при отсутствии внешнего поля, могут переключаться в противоположное состояние под действием внутренних деполяризующих полей [19].

Одним из источников таких деполяризующих полей является возникающий на поверхности электродов слой заряда, компенсирующий поляризацию сегнетоэлектрика в закороченной МСМ-структуре [20–21]. Этот заряженный слой создает обратное (деполяризующее) поле E_{dep} :

$$E_{dep} = -\frac{P}{\epsilon_F} \left(\frac{2\epsilon_F/l}{2\epsilon_F/l + \epsilon_e/l_s} \right), \quad (1)$$

где P — спонтанная поляризация; ϵ_F — статическая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика; ϵ_e — диэлектрическая постоянная электрода ($\epsilon_e = 1$); l_s — длина экранирования, характеризующая толщину слоя пространственного заряда в электроде, l — толщина сегнетоэлектрика.

Как видно из уравнения (1), деполяризующее поле существенно зависит от толщины пленки l и характерной длины экранирования в металле l_s . В пределе при $l \rightarrow \infty$ или $l_s \rightarrow 0$ поле деполяризации исчезает. Поэтому для объемного материала, т. е. материала с чрезвычайно малым отношением l_s/l , значение поля деполяризации мало, тогда как с уменьшением толщины сегнетоэлектрика и увеличением длины экранирования поле деполяризации в пленках значительно возрастает. Другим механизмом возникновения деполяризующего поля является образование несегнетоэлектрического слоя на границе раздела с металлическим электродом.

Таким образом, следует ожидать, что при изменении ВАХ, несмотря на предварительную поляризацию МСМ-структуры, свой вклад должен вносить ток, обусловленный восстановлением поляризации релаксировавших доменов.

В то же время, как видно из рис. 1, на ВАХ образцов с РВП участки с явно выраженной отрицательной проводимостью ВАХ отсутствуют. Однако в области напряженности 50...60 кВ/см, близкой к коэрцитивному полю, заметен перегиб. Это также свидетельствует о наличии составляющей тока, обусловленной восстановлением поляризации, которая маскируется в данном случае значительным током утечки (на один-полтора порядка больше, чем у образцов без РВП).

Таким образом, модель ВАХ должна учитывать составляющую, обусловленную восстановлением поляризации частично деполяризованного образца.

Ввиду того, что дисперсия коэрцитивного поля доменов велика [19], для описания их переключения целесообразно использовать одну из статистических функций распределения. По нашему мнению, для этого целесообразно использовать универсальную функцию плотности распределения вероятности Вейбулла [21]

$$f(x) = \frac{k_0}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{(k_0-1)} e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k_0}}, \quad (2)$$

где x — переменная; k_0 и λ — параметры формы и масштаба соответственно. Интегральная (кумулятивная) функция распределения Вейбулла имеет вид

$$F(x, k, \lambda) = 1 - e^{-(x/\lambda)^{k_0}}. \quad (3)$$

С учетом вышесказанного для моделирования участков ВАХ МСМ-структур в окрестности коэрцитивного поля для плотности тока J через МСМ-структуру можно использовать следующее уравнение:

$$J(u) = J_{ohm}(u) + J_{rec}(u), \quad (4)$$

где u — испытательное напряжение.

В уравнении (4) первым членом моделируется омический ток утечки

$$J_{ohm}(u) = bu = \sigma du, \quad (5)$$

где $b = \sigma d$; σ — проводимость пленки; d — толщина пленки. Второй член в моделирующем уравнении (4) учитывает ток восстановления поляризации:

$$J_{rec}(u) = \frac{k_0}{\lambda} \left(\frac{u}{\lambda}\right)^{(k_0-1)} e^{-\left(\frac{u}{\lambda}\right)^{k_0}} k_2, \quad (6)$$

в который по сравнению с уравнением (2) и с учетом безразмерности интегральной функции (3) введен дополнительный параметр k_2 с размерностью $\frac{В \cdot Кл}{м^2 \cdot с}$, пропорциональный плотности полного заряда восстановленной поляризации.

С учетом (5) и (6), уравнение (4) принимает вид

$$J(u) = \frac{k_0}{\lambda} \left(\frac{u}{\lambda}\right)^{(k_0-1)} e^{-\left(\frac{u}{\lambda}\right)^{k_0}} k_2 + bu, \quad (7)$$

параметры которого λ , k_0 , k_2 , b определяются путем аппроксимации методом нелинейной регрессии участков экспериментальных ВАХ в окрестности коэрцитивного напряжения, где вклад тока восстановления поляризации оказывается существенным.

Для получения успешных результатов при использовании уравнения (7) для моделирования важно правильно определить диапазон аппроксимации. Мы руководствовались следующими соображениями. Во-первых, снизу диапазон аппроксимации ограничивается значениями напряженности поля $\geq 40...45$ кВ/см, что позволяет пренебречь составляющей, обусловленной током линейной поляризации (смещения) [13—15]. Во-вторых, ограничение диапазона сверху значениями ~ 200 кВ/см определяется тем, что в этом случае можно пренебречь действием таких вероятных механизмов транспорта носителей, как эмиссии Шоттки и Пула—Френкеля, туннелирование Фаулера—Нордгейма, ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ), и др. [13]. Критерием корректности выбранного диапазона аппроксимации является достижение максимально возможных значений

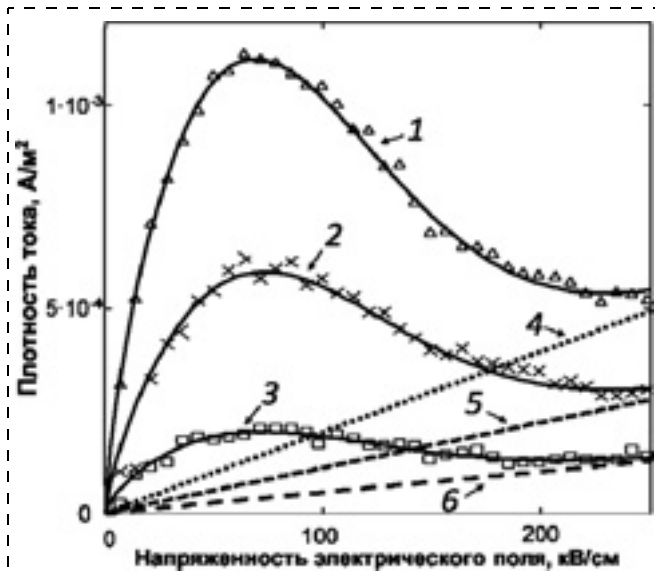


Рис. 2. ВАХ образца ЦТС без PVP, измеренные с временами задержки t_{nd} :

0,5 с — 1; 1 с — 2; 2 с — 3 при отрицательной полярности испытательного напряжения. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных моделирующей функцией (7). Штриховые линии — ВАХ после исключения составляющей тока, обусловленной восстановлением поляризации: 0,5 с — 4, 1 с — 5, 2 с — 6

коэффициента корреляции и совпадение результатов при небольших вариациях границ диапазона аппроксимации. На рис. 2 и 3 представлены экспериментальные ВАХ образцов пленок ЦТС без PVP и с 10 % PVP соответственно для значений времени задержки 0,5; 1 и 2 с. На этих же рисунках сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые, соответствующие уравнению (7).

Дифференцирование уравнения (6) позволяет получить уравнение $\partial J_{rec}/\partial u = 0$ для вычисления значения напряженности электрического поля E_{rec} , при котором ток восстановления поляризации достигает максимального значения:

$$E_{rec} = \frac{\lambda}{d} \left(\frac{k_0 - 1}{k_0} \right)^{1/k_0}. \quad (8)$$

Можно показать, что для вычисления восстановленной поляризации достаточно разделить параметр k_2 на скорость изменения испытательного напряжения, т. е.

$$P_{rec} = k_2 \frac{t_d}{\Delta U}, \quad (9)$$

где t_d — фактическое время задержки. Действительно, на скорость изменения испытательного напряжения влияет не только номинальное время задержки, но и время измерения t_{ms} , которое для пикоамперметра Agilent 4140B при значениях тока $> 10^{-9}$ А составляет 0,02 с, а с понижением тока на

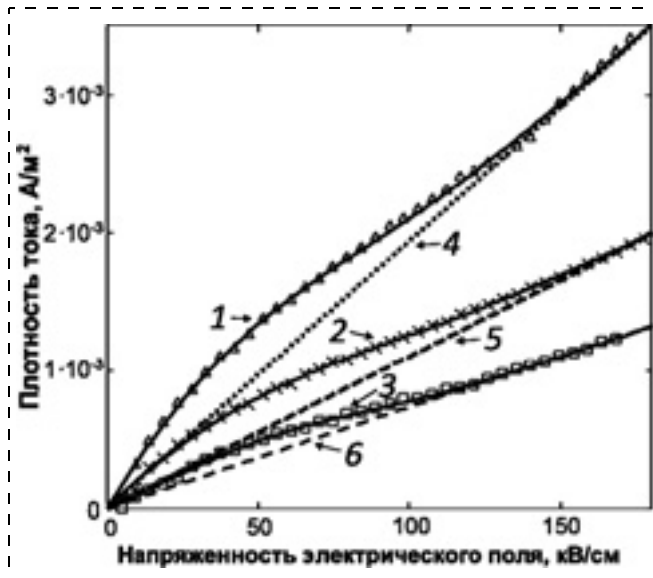


Рис. 3. ВАХ образца ЦТС с 10 мас. % PVP толщиной 300 нм, измеренные с временами задержки t_{nd} :

0,5 с — 1; 1 с — 2; 2 с — 3 при отрицательной полярности испытательного напряжения. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных моделирующей функцией (7). Штриховые линии — ВАХ после исключения составляющей тока, обусловленной восстановлением поляризации: 0,5 с — 4; 1 с — 5; 2 с — 6

каждый порядок ступенчато возрастает, и при значениях тока меньше 10^{-9} и 10^{-10} А составляет 0,1 с и 0,7 с соответственно [23]. Следовательно, фактическое время задержки: $t_d = t_{nd} + t_{ms}$.

Увеличение времени измерения при уменьшении измеряемого тока обусловлено низкой точностью единичных измерений. Точность повышается за счет усреднения результатов повторяющихся единичных измерений, число которых скачкообразно возрастает по мере уменьшения измеряемого значения и достижения порогового значения [23].

В табл. 1 приведены параметры ВАХ: σ_{td} — проводимость при соответствующем времени задержки; σ_{st} — статическая проводимость; E_{min} , E_{max} — минимальное и максимальное значения напряженности поля соответственно, определяющие диапазон аппроксимации; P_{rec} — интегральное значение восстанавливаемой поляризации; E_{rec} — напряженность поля, соответствующая максимуму тока восстановления поляризации.

Значения напряженности поля E_{rec} , близки как друг к другу, так и к значениям напряженности коэрцитивного поля E_{cr} , полученным для петель гистерезиса (см. табл. 1).

Необходимо отметить, что для образцов с PVP удалось осуществить аппроксимацию экспериментальных ВАХ с помощью уравнения (7) только для малых значений времени задержки, что обусловлено уменьшением доли тока восстановления в общем токе вследствие уменьшения скорости изменения напряжения и его маскирования более вы-

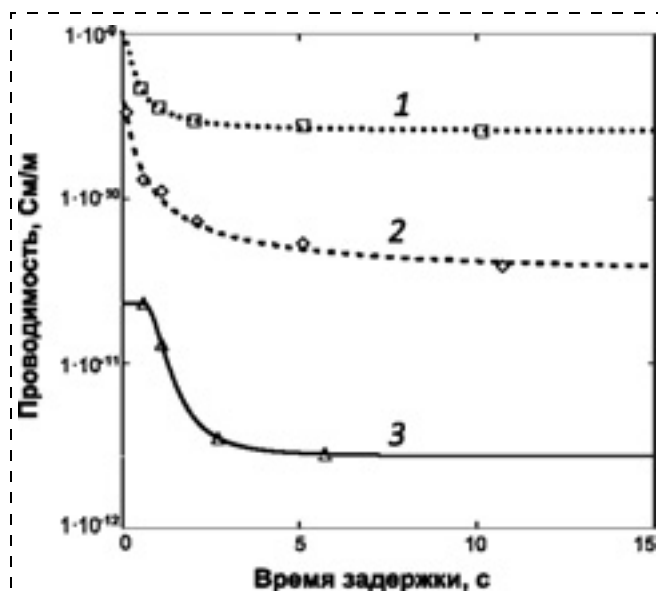


Рис. 4. Зависимости омической проводимости ЦТС-конденсаторов от времени задержки t_d для образцов:
1 — 10 мас. % PVP, $d = 200$ нм; 2 — 10 мас. % PVP, $d = 300$ нм; 3 — без PVP, $d = 197$ нм

соким током утечки. Однако будем исходить из того, что полученные (там, где это оказалось возможным) по результатам аппроксимации моделирующей функцией (7) значения P_{rec} близки друг к другу (см. табл. 1) и не имеют закономерной зависимости от времени задержки. Это позволяет значение P_{rec} принимать одинаковым для любых значений времени задержки, а ток восстановления поляризации обратно пропорциональным времени задержки.

В тех случаях, когда аппроксимация с помощью уравнения (7) оказывается невозможной, данное обстоятельство позволяет из экспериментальных значений ВАХ исключить ток, обусловленный восстановлением поляризации, и получить набор данных, отражающих экспериментальную зависимость омического тока утечки с помощью следующего соотношения:

$$J_{ohm2}(u_i) = J_{id2}(u_i) - J_{rec1}(u_i) \frac{t_{d1}}{t_{d2}}. \quad (10)$$

Линейная аппроксимация значений $J_{ohm2}(u_i)$, полученных из уравнения (10), позволяет найти значения омической проводимости для любого времени задержки (см. табл. 1). В формуле (10) индексы 1 и 2 относятся соответственно к ВАХ, для которых аппроксимация с помощью моделирующей функции (7) в одном случае оказалась возможной, а в другом нет. На рис. 2 и рис. 3 штриховыми линиями представлены ВАХ после исключения составляющей, обусловленной восстановлением поляризации, для образцов ЦТС пленок без PVP и с 10 % PVP соответственно. Как видно из рисунков,

полученные зависимости хорошо сопрягаются с экспериментальными при достаточно больших значениях напряженности там, где ток восстановления поляризации практически отсутствует. Это согласуется с предположением о протекании омического тока в исследуемой области и подтверждает корректность используемой модели.

Полученные таким образом значения омической проводимости для различных значений t_d (скорости изменения испытательного напряжения) (см. табл. 1) хорошо аппроксимируются интегральной функцией Вейбулла в виде

$$\sigma(t) = k_0 - k_1 e^{-k_2 t^{k_3}}. \quad (11)$$

Результаты аппроксимации показаны на рис. 4. Экстраполяция этих зависимостей к $t \rightarrow \infty$ позволяет получить значения статической проводимости σ_{st} ($\sigma_{st} = k_0 - k_1$), приведенные в табл. 1.

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают, что статическая проводимость в пленках с 10 % PVP увеличивается на один-два порядка по сравнению с ЦТС без PVP.

В табл. 2 приведены значения омического тока утечки J_{oh} и составляющей тока J_{rec} , обусловленной восстановлением поляризации, а также значения отношения омического тока к полному току при коэрцитивной напряженности поля E_{rec} . Из приведенных данных следует, что доля омического тока в 5...6 раз меньше в пленке ЦТС без PVP, она несущественно возрастает с уменьшением скорости изменения испытательного напряжения, что

Таблица 2
Составляющие плотности тока утечки и их соотношение при коэрцитивном поле в зависимости от времени задержки

PVP, мас. %	d , нм	t_{nd} , с	J_{rec} , А/м ²	J_{oh} , А/м ²	$\frac{J_{oh}}{J_{oh} + J_{rec}}$
0	197	0,5	$9,63 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	0,13
		1	$5,08 \cdot 10^{-4}$	$0,84 \cdot 10^{-4}$	0,14
		2	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$	0,12
		5	$0,82 \cdot 10^{-4}$	$0,18 \cdot 10^{-4}$	0,18
10	300	0,1	$21,8 \cdot 10^{-4}$	$35,9 \cdot 10^{-4}$	0,62
		0,5	$3,92 \cdot 10^{-4}$	$10,7 \cdot 10^{-4}$	0,73
		1	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,65
		2	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,71
		5	$0,73 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,81
	200	0,5	$12,9 \cdot 10^{-4}$	$37,8 \cdot 10^{-4}$	0,75
		1	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$25,1 \cdot 10^{-4}$	0,74
		2	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$22,2 \cdot 10^{-4}$	0,85
		5	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$17,2 \cdot 10^{-4}$	0,92

связано с соответствующим уменьшением омической проводимости (рис. 4).

Необходимо подчеркнуть, что для всех образцов интегральные значения восстанавливаемой поляризации, полученные путем аппроксимации ВАХ, оказались в 2 раза меньше значений релаксации поляризации, полученных по результатам измерения петель гистерезиса (см. табл. 1). Объяснение этого факта требует дополнительных исследований.

Область высоких полей

В области высоких напряженностей поля (выше 160...200 кВ/см) начинают активно действовать новые механизмы транспорта носителей заряда, что подтверждается радикальным изменением характера экспериментальных ВАХ (см. рис. 1, область положительных напряженностей поля). Учитывая, что при длительном воздействии высоких напряженностей электрического поля происходит деградация сегнетоэлектрика [24–26], измерение ВАХ при высоких полях проводили с малыми значениями времени задержки: 0,1; 0,5, 1 и 2 с.

Для области высоких полей характерны такие механизмы переноса носителей заряда, как эмиссии Шоттки или Пула–Френкеля, туннелирование Фаулера–Нордгейма, прыжковая проводимость или ТОПЗ [13–15, 25, 27]. Необходимо подчеркнуть, что ТОПЗ не является альтернативой эмиссиям Шоттки или Пула–Френкеля, или туннелированию Фаулера–Нордгейма. Можно предположить, что ТОПЗ является результатом одного из этих процессов или их комбинации в условиях, когда плотность инжектируемого тока в пленке достигает определенного порогового значения, т. е. когда ток уже не ограничивается особенностями (природой) границы раздела [28, 29]. Если этот порог ниже порога теплового пробоя, ТОПЗ должен протекать независимо от того, является ли контакт сегнетоэлектрик — электрод омическим или запирающим и является ли перенос через поверхность раздела результатом скачкообразной тепловой эмиссии или квантово-механического туннелирования.

В целях идентификации механизмов транспорта носителей экспериментальные данные обычно

представляют в соответствующих координатах: Шоттки $\ln(I) - E^{1/2}$; Пула–Френкеля $\ln(I/E) - E^{1/2}$; ТОПЗ $\ln(I) - \ln(E)$. Линейные участки представленных таким образом зависимостей аппроксимируются прямыми линиями. По углу наклона K полученных прямых в первых двух представлениях рассчитываются значения оптической диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической пленки по формуле:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{(k_B T)^2} \frac{q^3}{m \pi \varepsilon_0} \frac{1}{K^2}, \quad (12)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; q — заряд электрона; ε_0 — электрическая постоянная; m — коэффициент, значение которого принимается равным 4 или 1 для представлений Шоттки или Пула–Френкеля соответственно. Если один из полученных результатов оказывается близким к ожидаемому значению оптической диэлектрической проницаемости (для ЦТС $\varepsilon_i \approx 4,8...7,8$), то это указывает на наиболее вероятный из рассматриваемых двух механизмов транспорта носителей заряда.

Угол наклона K_{SCLC} в координатах ТОПЗ является показателем степени при действующей напряженности поля, который в классическом случае должен быть равен 2 [27]. В действительности из-за нелинейности сегнетоэлектрических материалов при протекании ТОПЗ показатель степени может сильно отличаться от 2 [16, 18].

В табл. 3 приведены значения диэлектрической проницаемости ε_{Sh} и ε_{P-F} , рассчитанные по формуле (12) в соответствии с представлениями Шоттки и Пула–Френкеля, указаны также значения напряженности поля E_{min} и E_{max} , определяющие диапазон линейной аппроксимации. Для сопоставления приведены значения оптической диэлектрической проницаемости ε_n , полученные по результатам измерения коэффициента преломления n . Из анализа данных следует, что полученные значения диэлектрической проницаемости в целом далеки от ожидаемых, особенно для эмиссии Шоттки. Поэтому в данных образцах ни эмиссия Шоттки, ни эмиссия Пула–Френкеля не могут

Таблица 3

Результаты анализа ВАХ в области высоких полей

PVP, мас. %/d, нм	0/197			10/300			10/200		
t_d , с	0,1	0,5	2	0,1	0,5	1	0,1	0,5	1
E_{min} , кВ/см	180	180	160	230	185	185	217	192	192
E_{max} , кВ/см	210	210	185	265	240	240	241	238	238
$\varepsilon_n = n^2$		6,2			4,5			4,1	
ε_{Sh}	0,29	0,28	0,26	2,4	1,4	9,8	0,4	0,4	0,4
ε_{P-F}	1,6	1,7	1,5	28	14	11	2,5	2,1	2,8
n_{SCLC}	6,5	6,3	6,3	2,4	2,9	3,1	5,3	5,6	5,1
Corr. Coeff.	0,995	0,995	0,998	0,999	0,999	0,985	0,997	0,998	0,986

рассматриваться в качестве основных механизмов транспорта носителей. В то же время значения коэффициента n_{SCLC} (показателя степени) в представлении ТОПЗ несущественно зависят от времени задержки, и их значения согласуются с литературными данными. Таким образом, можно полагать, что в области больших напряженностей электрического поля ($> \sim 170...180$ кВ/см) основным механизмом является ТОПЗ.

ВАХ всех образцов содержат переходный участок в диапазоне напряженностей поля от 150...160 кВ/см до 180...200 кВ/см, где действует совокупность рассмотренных механизмов транспорта носителей. Моделирование этого участка в данной работе не проводилось.

Заключение

Проведено исследование механизмов транспорта носителей заряда в пленках ЦТС, полученных золь-гель-методом из растворов алколюатов металлов с использованием поливинилпирилоидона (PVP).

Образование пористой структуры в пленках ЦТС с содержанием 10 мас. % PVP приводит к уменьшению остаточной поляризации и увеличению релаксации заряда спонтанной поляризации по сравнению с немодифицированными пленками ЦТС.

Установлено, что при измерении тока утечки методом развертки испытательного напряжения существенный вклад в результат измерения в области коэрцитивного поля (от $0,5...0,6 E_{cr}$ до $2...2,5 E_{cr}$) вносит составляющая тока, обусловленная восстановлением заряда спонтанной поляризации. При значении испытательного напряжения, равном коэрцитивному, ток восстановления поляризации в 5...6 раз превосходит омический ток утечки.

При малых токах утечки ток восстановления поляризации приводит к появлению участков ВАХ с кажущейся отрицательной дифференциальной проводимостью. При большом токе утечки или уменьшении скорости изменения напряжения эти участки вырождаются в плато или участки с перегибом ВАХ.

Значение восстанавливаемой поляризации при измерении ВАХ не зависит от скорости изменения испытательного напряжения и типа образца (с PVP или без) и составляет ~ 2 мкКл/см², в то время как релаксация поляризации в течение 1 с составляет 4...5 мкКл/см².

В области сильных полей (более $\sim 180...200$ кВ/см) наиболее вероятным механизмом утечки является ток, ограниченный пространственным зарядом.

Статическая омическая проводимость в сегнетоэлектрических пленках, модифицированных PVP, на один-два порядка больше по сравнению с немодифицированными пленками.

Предлагаемый метод учета в ВАХ составляющей тока, обусловленной восстановлением спонтанной поляризации, позволяет получить достоверное значение омической проводимости в диапазоне коэрцитивных полей.

Список литературы

1. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А. С. Сигова. М.: Энергоатомиздат. 2011. 175 с.
2. Masuda A., Yamanaka Y., Tazoe M. et al. Highly oriented Pb(Zr, Ti)O₃ thin films prepared by pulsed laser ablation on GaAs and Si substrates with MgO buffer layer // Japanese Journal of Applied Physics. 1995. V. 34. P. 5154—5157.
3. Hong E., Shin J. C., Choi J. et al. Preparation and characterization of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films by metalorganic chemical vapor deposition using a solid delivery system // Journal of Materials Research. 2000. V. 15, N. 06. P. 1284—1290.
4. Kanno I., Kotera H., Wasa K. et al. Crystallographic characterization of epitaxial Pb(Zr, Ti)O₃ films with different Zr/Ti ratio grown by radio-frequency-magnetron sputtering // Journal of Applied Physics. 2003. V. 93, N. 7. P. 4091—4096.
5. Котова Н. М., Подгорный Ю. В., Серегин Д. С. и др. Влияние методики приготовления пленкообразующих растворов на электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок ЦТС // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 10. С. 11—16.
6. Oh S. M., Do Y. H., Yoon S. J. Fabrication of 1 urn thick-ness lead zirconium titanate films using poly (N-vinylpyrrolidone) added sol-gel method // Transactions on Electrical and Electronic Materials. (TEEM). 2011. V. 12, N. 5. P. 222—225.
7. Kozuka H., Kajimura M. Single-step dip coating of crack-free BaTiO₃ films >1 urn thick: effect of poly (vinylpyrrolidone) on critical thickness // Journal of the American Ceramic Society. 2000. V. 83, N. 5. P. 1056—1062.
8. Kozuka H., Takenaka S., Tokita H., Okubayashi M. PVP-assisted sol-gel deposition of single layer ferroelectric thin films over submicron or micron in thickness // Journal of the European Ceramic Society. 2004. V. 24, N. 6. P. 1585—1588.
9. Yamano A., Takata K., Kozuka H. Ferroelectric domain structures of 0,4-μm-thick Pb(Zr, Ti)O₃ films prepared by polyvinylpyrrolidone-assisted sol-gel method // Journal of Applied Physics. 2012. V. 111. P. 054109-1—054109-5.
10. Stancu V., Lisca M., Boerasu I. et al. Effects of porosity on ferroelectric properties of Pb(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O₃ films // Thin Solid Films. 2007. V. 515, N. 16. P. 6557—6561.
11. Du Z. H., Ma J. The effect of PVP on the critical thickness and properties of PLZT ceramic films // Journal of Electroceramics. 2006. V. 16. P. 565—569.
12. Зубкова Е. Н., Абдуллаев Д. А., Серегин Д. С., Котова Н. М., Воротилов К. А. Особенности микроструктуры пористых пленок ЦТС // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2013. Т. 2. С. 82—86.
13. Sigov A., Podgorny Yu., Vorotilov K., Vishnevskiy A. Leakage currents in ferroelectric thin films // Phase Transitions. 2013. V. 86, N. 11. P. 1141—1151.
14. Podgorny Yu. V., Vorotilov K. A., Sigov A. S. Leakage currents in thin ferroelectric films // Physics of the Solid State. 2012. V. 54, N. 5. P. 911—914.
15. Chen H.-M., Tsaur S.-W., Lee J. Y.-M. Leakage current characteristics of lead-zirconate-titanate thin film capacitors for memory device applications // Japanese Journal of Applied Physics. 1998. V. 37. P. 4056—4060.
16. Scott J. F., Melnick B. M., Cuchiaro J. D. et al. Negative differential resistivity in ferroelectric thin-film current-voltage relationships // Integrated Ferroelectrics. 1994. V. 4, N. 1. P. 85—92.
17. Maity A. K., Lee J. Y.-M., Sen A., Maiti H. S. Negative differential resistance in ferroelectric lead zirconate titanate thin films: influence of interband tunneling on leakage current // Japanese Journal of Applied Physics. 2004. V. 43. P. 7155—7158.

18. **Dawber M., Scott J. F.** Negative differential resistivity and positive temperature coefficient of resistivity effect in the diffusion limited current of ferroelectric thin film capacitors // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. V. 16. P. L515—L521.
19. **Moazzsuu R.** Ferroelectric thin films for semiconductor memory // *Semiconductor Science and Technology*. 1995. V. 10. P. 375—390.
20. **Mehta R. R., Silverman B. D., Jacobs J. T.** Depolarization fields in thin ferroelectric films // *Journal of Applied Physics*. 1973. V. 44, N. 8. P. 3379—3385.
21. **Scott J. F., Dawber M.** New interface effects in ferroelectric thin films // *Le Journal de Physique IV*. 2001. V. 11, N. 11. P. 11—19.
22. **Weibull W.** A statistical distribution function of wide applicability. // *Journal of the Applied Mechanics*. 1951. N. 9. P. 293—297.
23. **Operation and Service Manual.** Model 4140B pA Meter/DC Voltage Source. Copyright: Yokogawa-Hewlett-Packard, LTD., 1980.

24. **Waser R., Baiatu T., Hardtl K.-H.** DC electrical degradation of perovskite-type titanates: I—III // *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. V. 73, N. 6. P. 1645—1673.
25. **Al-Shareef H. N., Dimos D.** Leakage and reliability characteristics of lead zirconate titanate thin-film capacitors // *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. V. 80, N. 12. P. 3127—3132.
26. **Dietz G. W., Schumacher M., Waser R.** et al. Leakage currents in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories // *Journal of Applied Physics*. 1997. V. 82. P. 2359—2364.
27. **Sze S., Kwok K. Ng.** *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007. 815 p.
28. **Scott J. F.** Dielectric breakdown in high- ϵ films for ULSI DRAMs: III. Leakage current precursors and electrodes // *Integrated Ferroelectrics*. 1995. V. 9. P. 1—12.
29. **Адилович Э. И.** Электрические поля и токи в диэлектриках // *Физика твердого тела*. 1960. Т. 2. № 7. С. 1410—1415.

Yu. V. Podgorny, Leading Researcher, e-mail: podgsom_2004@mail.ru, **K. A. Vorotilov**, Director, **P. P. Lavrov**, Graduate Student, **A. S. Sigov**, President
Moscow State Technical University of Radioengineering, Electronics and Automation,
Scientific and Educational Center "Technological center"

Current-Voltage Dependencies of Porous PZT Films

Dielectric hysteresis and current-voltage characteristics of the porous sol-gel PZT films prepared by polyvinylpyrrolidone assisted process are studied. Charge carrier transport mechanisms in the films are discussed.

A significant effect of polarization recovery on the leakage current in ferroelectric structures is found. This leakage current component demonstrates its maximum value at a voltage close to the coercive, after that it decreases, that gives negative differential conduction. This leakage current component decreases with a decrease in both the test voltage change rate and in the case of high intrinsic conductivity of ferroelectric film.

The negative differential conductivity phenomenon is described by the model taking into account the ferroelectric polarization relaxation. The static conductance determination technique in ferroelectric films is proposed. The static ohmic conductivity of porous ferroelectric films is one to two orders of magnitude greater than in non-porous ones.

Keywords: active dielectrics, ferroelectrics, thin films, leakage current, current-voltage characteristics, negative conductivity

References

1. **Vorotilov K. A., Muhortov V. M., Sigov A. S.** *Integrirovannye segnetoelektricheskie ustroystva (Integrated Ferroelectric Devices)*. Ed. A. S. Sigov M.: Energoatomizdat, 2011.
2. **Masuda A., Yamanaka Y., Tazoe M.** et al. Highly oriented $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by pulsed laser ablation on GaAs and Si substrates with MgO buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1995. V. 34. P. 5154—5157.
3. **Hong E., Shin J. C., Choi J.** et al. Preparation and characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films by metalorganic chemical vapor deposition using a solid delivery system. *Journal of Materials Research*. 2000. V. 15, N. 06. P. 1284—1290.
4. **Kanno I., Kotera H., Wasa K.** et al. Crystallographic characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films with different Zr/Ti ratio grown by radio-frequency-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*. 2003. V. 93, N. 7. P. 4091—4096.
5. **Kotova N. M., Podgorny Yu. V., Seregin D. S.** et al. Vliyanie metodiki prigotovleniya plenkoobrazuyushih rastrovov na elektrofizicheskie svoystva segnetoelektricheskikh plenok CTS. *J. Nano i mikrosistemnaya tehnika*. 2010. N. 10. P. 11—16.
6. **Oh S. M., Do Y. H., Yoon S. J.** Fabrication of 1 μm thickness lead zirconium titanate films using poly (N-vinylpyrrolidone) added sol-gel method. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. (TEEM). 2011. V. 12, N. 5. P. 222—225.
7. **Kozuka H., Kajimura M.** Single-step dip coating of crack-free BaTiO_3 films >1 μm thick: effect of poly (vinylpyrrolidone) on critical thickness. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. V. 83, N. 5. P. 1056—1062.
8. **Kozuka H., Takenaka S., Tokita H., Okubayashi M.** PVP-assisted sol-gel deposition of single layer ferroelectric thin films over submicron or micron in thickness. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24, N. 6. P. 1585—1588.

9. **Yamano A., Takata K., Kozuka H.** Ferroelectric domain structures of 0.4- μm -thick $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films prepared by polyvinylpyrrolidone-assisted sol-gel method. *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 111. P. 054109-1-054109-5.
10. **Stancu V., Lisca M., Boerasu I.** et al. Effects of porosity on ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$ films. *Thin Solid Films*. 2007. V. 515, N. 6. P. 6557—6561.
11. **Du Z. H., Ma J.** The effect of PVP on the critical thickness and properties of PLZT ceramic films. *Journal of Electroceramics*. 2006. V. 16. P. 565—569.
12. **Zubkova E. N., Abdullaev D. A., Seregin D. S.** et al. Oso-bennosti mikrostrukturnykh poristyykh plenok. *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroyeniya*. 2013. V. 2. P. 82—86.
13. **Sigov A., Podgorny Yu., Vorotilov K., Vishnevskiy A.** Leakage currents in ferroelectric thin films. *Phase Transitions*. 2013. V. 86, N. 11. P. 1141—1151.
14. **Podgorny Yu. V., Vorotilov K. A., Sigov A. S.** Leakage currents in thin ferroelectric films. *Physics of the Solid State*. 2012. V. 54, N. 5. P. 911—914.
15. **Chen H.-M., Tsaur S.-W., Lee J. Y.-M.** Leakage current characteristics of lead-zirconate-titanate thin film capacitors for memory device applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1998. V. 37. P. 4056—4060.
16. **Scott J. F., Melnick B. M., Cuchiari J. D.** et al. Negative differential resistivity in ferroelectric thin-film current-voltage relationships. *Integrated Ferroelectrics*. 1994. V. 4, N. 1. P. 85—92.
17. **Maity A. K., Lee J. Y.-M., Sen A., Maiti H. S.** Negative differential resistance in ferroelectric lead zirconate titanate thin films: influence of interband tunneling on leakage current. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. V. 43. P. 7155—7158.
18. **Dawber M., Scott J. F.** Negative differential resistivity and positive temperature coefficient of resistivity effect in

the diffusion limited current of ferroelectric thin film capacitors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. V. 16. P. L515—L521.

19. **Moazzami R.** Ferroelectric thin films for semiconductor memory. *Semiconductor Science and Technology*. 1995. V. 10. P. 375—390.

20. **Mehta R. R., Silverman B. D., Jacobs J. T.** Depolarization fields in thin ferroelectric films. *Journal of Applied Physics*. 1973. V. 44, N. 8. P. 3379—3385.

21. **Scott J. F., Dawber M.** New interface effects in ferroelectric thin films. *Le Journal de Physique IV*. 2001. V. 11, N. PR 11. P. Pr 11-9—Pr 11-19.

22. **Weibull W.** A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of the Applied Mechanics*. 1951. N. 9. P. 293—297.

23. **Operation and Service Manual.** Model 4140B pA Meter/DC Voltage Source. 1983.

24. **Waser R., Baiatu T., Hardtl K.-H.** DC electrical degradation of perovskite-type titanates: I—III. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. V. 73, N. 6. P. 1645—1673.

25. **Al-Shareef H. N., Dimos D.** Leakage and reliability characteristics of lead zirconate titanate thin-film capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. V. 80, N. 12. P. 3127—3132.

26. **Dietz G. W., Schumacher M., Waser R.** et al. Leakage currents in thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories. *Journal of Applied Physics*. 1997. V. 82. P. 2359—2364.

27. **Sze S., Kwok K. Ng.** *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007. 815 p.

28. **Scott J. F.** Dielectric breakdown in high- κ films for ULSI DRAMs: III. Leakage current precursors and electrodes. *Integrated Ferroelectrics*. 1995. V. 9. P. 1—12.

29. **Adirovich E. I.** Elektricheskie polya i toki v dielektrikah. *Fizika tverdogo tela*. 1960. V. 2, N. 7. P. 1410—1415.

УДК 621.38.049.77

П. П. Мальцев, д-р техн. наук, проф., директор, **О. С. Матвеев**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., unicfive@vandex.ru, **Ю. В. Федоров**, гл. конструктор, зам. директора по НИОКР, **Д. Л. Гнатюк**, канд. техн. наук, зав. лаб., **Д. В. Крапунин**, инж.-исследователь, **А. В. Зуев**, мл. науч. сотр., **С. Л. Бунегина**, помощник директора
Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН)

МОНОЛИТНАЯ ИНТЕГРАЛЬНАЯ СХЕМА УСИЛИТЕЛЯ СО ВСТРОЕННОЙ АНТЕННОЙ ДЛЯ ПЯТИМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН

Поступила в редакцию 11.04.2014

В статье описана разработанная монолитная интегральная схема (МИС) усилителя со встроенной антенной для использования в системах передачи данных для диапазона 57...64 ГГц. Размеры кристалла $3,4 \times 1,15$ мм, коэффициент усиления более 16 дБ, расчетный коэффициент шума ~6,4 дБ, выходная мощность более 100 мВт. МИС рассчитывалась на НЕМТ-гетероструктурах AlGaIn/GaN на подложке сапфира. Измерение параметров МИС с антенной проводилось непосредственно на пластине с помощью стенда, включающего векторный анализатор и лабораторную (рупорную) антенну, вращаемую по дуге над исследуемой антенной. Проектирование, изготовление и исследование характеристик МИС выполнялось коллективом авторов в ИСВЧПЭ РАН.

Ключевые слова: МИС, интегрированная антенна, V-диапазон, НЕМТ-гетероструктуры

Диапазон пяти миллиметровых длин волн позволяет создавать внутрикомнатные системы связи с высокой помехоустойчивостью и высокой скоростью передачи данных. Помехоустойчивость обуславливается высокой степенью поглощения волн в атмосфере в диапазоне частот 57...64 ГГц [1, 2]. Преимуществом также являются и малые габаритные размеры антенн, что позволяет интегрировать их на один кристалл с активной частью монолитной интегральной схемы (МИС), например, с усилителем [3]. Интеграция МИС на один кристалл, в свою очередь, позволяет уменьшить потери в тракте и увеличить передаваемую мощность.

В ИСВЧПЭ РАН ведутся работы по созданию приемопередающего модуля для диапазона частот

57...64 ГГц на НЕМТ-гетероструктурах AlGaIn/GaN, составной частью которого является усилитель с интегрированной антенной.

Разработанный усилитель состоит из четырех каскадов, построенных по схеме с общим истоком, на двухзатворных НЕМТ-транзисторах с общей шириной затвора 100 мкм. Топологический проект усилителя представлен на рис. 1 (см. третью сторону обложки). Его размеры составляют $2,26 \times 1,15$ мм. Расчеты проводили в САПР ADS в два этапа: на первом этапе рассчитывалась принципиальная схема, на основании которой был создан топологический проект усилителя. На втором этапе проводилось электродинамическое моделирование топологии усилителя с помощью метода

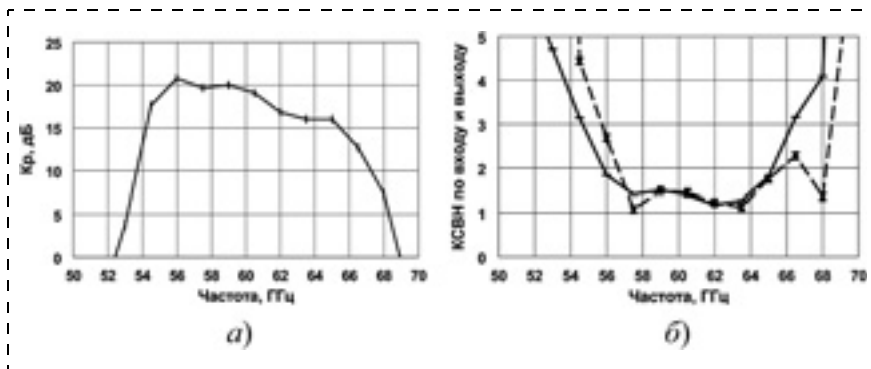


Рис. 2. Расчетные характеристики усилителя:

a — зависимость коэффициента усиления от частоты; *б* — зависимость КСВН по входу (сплошная линия) и по выходу (штриховая линия) от частоты

моментов. Электродинамическое моделирование позволяет более точно оценить согласование цепей усилителя, учитывая их взаимное влияние друг на друга, что невозможно сделать при расчете принципиальной схемы. Полученный расчетный коэффициент усиления в диапазоне 57...64 ГГц составляет 16...21 дБ, КСВН (коэффициент стоячей волны по напряжению) по входу и выходу менее 2 (рис. 2). Расчетный коэффициент шума ~6,4 дБ, выходная мощность — более 100 мВт. Полученные параметры позволяют использовать данный усилитель и как усилитель мощности (УМ), и как мал шумящий усилитель (МШУ). Расчетный ток потребления усилителя составляет 70...100 мА для МШУ при напряжении питания 5...10 В и 150 мА для УМ при напряжении питания 15 В.

За основу антенного элемента взят монополярный элемент сложной формы (рис. 3). Диаметр антенного элемента ~0,72 мм. По расчетам, полоса пропускания антенны 56...69 ГГц по уровню потерь отражения -10 дБ на подложке сапфира толщиной 340 мкм. Диаграмма направленности кардиоидная, при этом максимум излучения перпендикулярен поверхности антенного элемента. Взаимное согласование входа (выхода) усилителя и антенного элемента проводилось на нагрузку 50 Ом. При этом в случае использования антенны в приемном тракте она соединяется со входом МШУ, в то время как в передающем тракте антенна соединяется с выходом УМ.

На данном этапе работы для предварительного исследования характеристик антенн были созданы макеты пассивной части МИС со встроенными антенными элементами на подложке арсенида галлия толщиной 385 мкм. Фотография такого антенного элемента, нагруженного на выход усилителя,

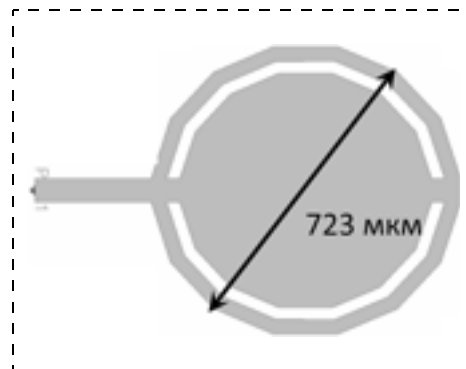


Рис. 3. Антенный элемент для диапазона частот 57...64 ГГц

представлена на рис. 4. Размеры МИС со встроенной антенной и усилителем $3,4 \times 1,15$ мм.

Так как диаграмма направленности не привязана к излучаемой мощности, данная характеристика является относительной, поскольку достаточно измерять уровень излучаемой мощности в дальней зоне в относительных единицах. Диаграмма направленности измеряется с помощью лабораторной антенны, расположенной на расстоянии R от исследуемой антенны. Лабораторная антенна должна перемещаться по дуге окружности, в центре которой расположена исследуемая антенна таким образом, чтобы расстояние R между антеннами оставалось неизменным. При этом диаграмма направленности не зависит от коэффициента усиления встроенного усилителя. Схематическое изображение стенда для измерения диаграммы направленности представлено на рис. 5 [4].

Фотография созданного стенда для измерения диаграммы направленности антенны непосредственно на пластине представлена на рис. 6 (см. третью сторону обложки). В состав стенда входят:

- векторный анализатор Agilent E8361A диапазона 10 МГц...67 ГГц;
- лабораторная рупорная антенна диапазона 50...75 ГГц;

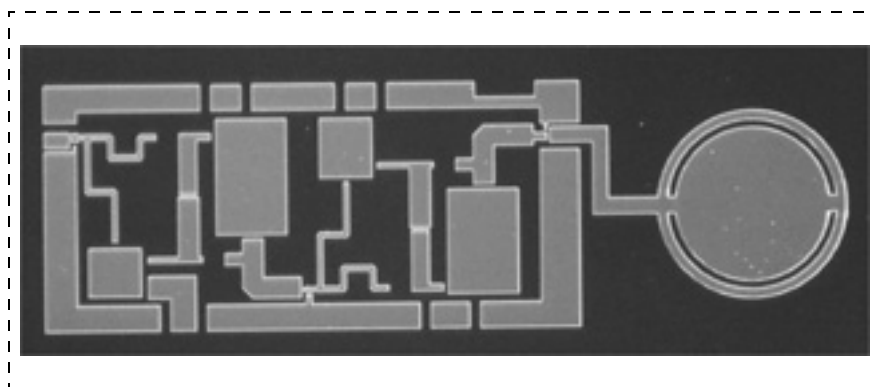


Рис. 4. Фотография антенного элемента, нагруженного на выход усилителя

- СВЧ зонд и зондовый стол Cascade Microtech EP8-150.

Рупорная антенна закреплена на специальном поворотном механизме таким образом, чтобы обеспечить ее движение по дуге с шагом 5° . Расстояние R до исследуемой антенны 22,5 см, что многократно превышает длину волны в миллиметровом диапазоне.

На рис. 7 представлены измеренная и расчетная зависимости потерь отражения антенны (S_{11}) от частоты. Видно, что по уровню -10 дБ ни расчетные, ни измеренные характеристики не дотягивают до 69 ГГц. Это произошло потому, что для изготовления опытных образцов МИС была использована подложка большей толщины и большей диэлектрической проницаемости, в результате чего ухудшилось согласование элементов и максимум излучения сместился по частоте на несколько гигагерц в меньшую сторону. Однако это не является серьезным препятствием для исследования диаграммы направленности антенны.

Измерения диаграммы направленности проводились в двух плоскостях: ZX (вдоль оси симметрии антенны) и ZY (перпендикулярно оси симметрии) (см. рис. 5). При этом в плоскости ZY диапазон вращения рупорной антенны составил 180° , в то время как в плоскости ZX только на 130° . Угол

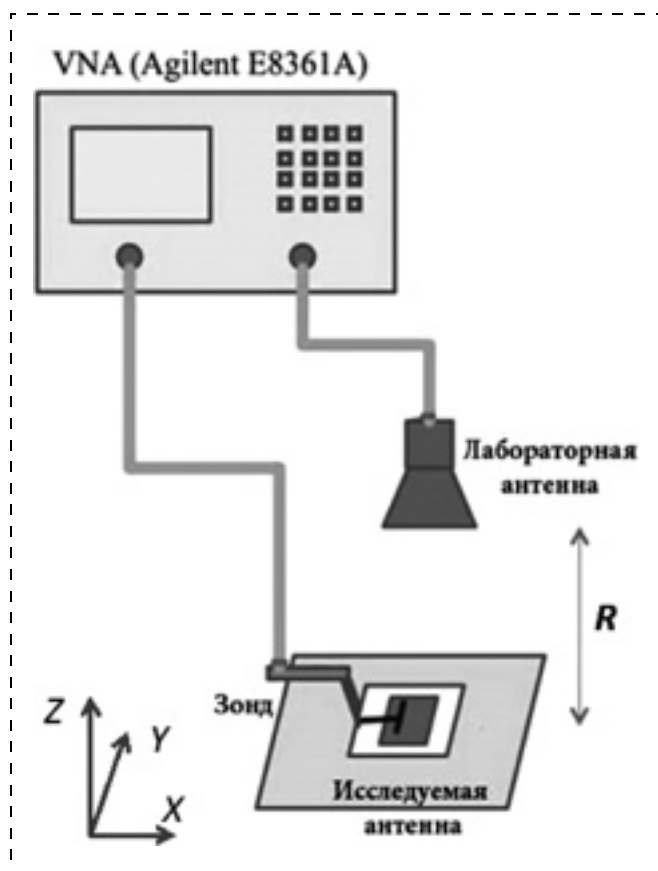


Рис. 5. Схематическое изображение стенда для измерения диаграммы направленности интегрированной антенны

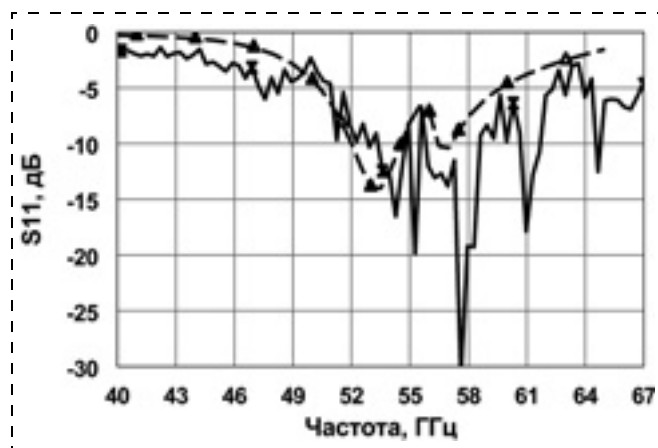


Рис. 7. Зависимость потерь отражения антенны (S_{11}) от частоты. Сравнение расчетных данных (штриховая линия) с измерением (сплошная линия) для подложки GaAs

поворота рупорной антенны ограничивался габаритами зондового стола и расположением зондодержателя.

На рис. 8 (см. третью сторону обложки) представлены измерения диаграммы направленности антенны, нагруженной на усилитель, в минимуме потерь отражения, на частоте 58 ГГц. В плоскости ZY измерения были проведены в двух плоскостях поляризации.

Как видно на рис. 8, антенный элемент слабо поляризован, диаграмма направленности близка к кардиоидной. Необходимо отметить, что измерение опытных образцов проводилось непосредственно на пластине. Образцы МИС, расположенные в соседних ячейках, влияли на излучение, чем можно объяснить некоторую неровность полученных характеристик. Несмотря на это, полученные результаты достаточно хорошо соответствуют расчетным данным. В настоящее время в ИСВЧПЭ РАН ведется изготовление данных МИС на гетероструктурах нитрида галлия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-07-12031-офи-м.

Список литературы

1. Вишневский В., Фролов С., Шахнович И. Миллиметровый диапазон как промышленная реальность. Стандарт IEEE 802.15.3с и спецификация Wireless HD // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2010. № 3. С. 70—78.
2. Майская В. Компоненты беспроводной связи — миллиметровая волна // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2011. № 6. С. 42—50.
3. Rappaport T. S., Murdock J. N., Gutierrez F. State of the art in 60-GHz integrated circuits and systems for wireless communications // Proceedings of the IEEE. 2011. V. 99, N. 8. P. 1390—1436.
4. Huang T.-W. et. al. CMOS MCM for V-Band Phased Array Applications. European Microwave Week, Nurnberg, Germany, 2013.

P. P. Maltsev, Director, **O. S. Matveenko**, Research Associate, e-mail: iuhfseras2010@yandex.ru,
Yu. V. Fedorov, Deputy Director, **D. L. Gnatyuk**, Head of Laboratory, **D. V. Krapukhin**, Research Engineer,
A. V. Zuev, Junior Research, **S. L. Bunegina**, Assists Director,
Institute Ultra High Frequency Semiconductor Electronics Russian Academy of Sciences

5 mm-Wave Amplifier Monolithic Integrated Circuit with Integrated Antenna

Designed 57–64 GHz amplifier MMIC with integrated antenna for data transmission systems are described in the article. Chip dimensions: 3,4 mm × 1,15 mm, amplifier gain: more than 16 dB, calculated noise factor: ~6,4 dB, output power: more than 100 mW. MMIC was calculated on HEMT heterostructure on a sapphire substrate. On-wafer measurements of a passive part of the MMIC with integrated antenna were produced using the special stand which includes a microwave network analyzer and a laboratory horn antenna. During the measurement horn antenna was being moved along an arc over a measured antenna in 5 degree increments. The radiation patterns shape is close to cardioid. Radiation area is located above the plane of the antenna, the radiation is weakly dependent on the polarization plane. Experimental prototype of the MMIC was designed, manufactured and measured in the IUHFSE RAS.

Keywords: MMIC, integrated antenna, V-band, HEMT heterostructure

References

1. **Vishnevskij V., Frolov S., Shakhnovich I.** Millimetrovyy diapazon kak promyshlennaya real'nost'. Standart IEEE 802.15.3s i spetsifikatsiya. Wireless HD. *EHLEKTRONIKA: Nauka, Tekhnologiya, Biznes*. 2010. N 3. P. 70–78.

2. **Mayskaya V.** Komponenty besprovodnoy svyazi millimetrovaya volna. *EHLEKTRONIKA: Nauka, Tekhnologiya, Biznes*. 2011. N 6. P. 42–50.

3. **Rappaport T. S., Murdock J. N., Gutierrez F.** State of the art in 60-GHz integrated circuits and systems for wireless communications. *Proceedings of the IEEE*. 2011. V. 99, N. 8. P. 1390–1436.

4. **Huang T.-W.** et. al. *CMOS MCM for V-Band Phased Array Applications. European Microwave Week*, Nürnberg, Germany, 2013.

УДК 54.01

И. А. Пронин¹, аспирант, e-mail: prinin_i90@mail.ru, **И. А. Аверин**¹, д-р техн. наук, проф., зав. каф.,
В. А. Мошников^{2, 3}, д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф., **Н. Д. Якушова**¹, студент,
М. В. Кузнецова¹, аспирант, **А. А. Карманов**¹, аспирант

¹ ФГБОУ ВПО "Пензенский государственный университет";

² ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)"

³ Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ГАЗОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПОР

Поступила в редакцию 29.01.2014

Предложена перколяционная модель газовых сенсоров и проанализировано влияние пористости материала на порог обнаружения газов. Выяснено, что самое большое влияние на характеристики сенсоров оказывают микропоры, которые максимально возможно увеличивают порог перколяции p_c и снижают порог чувствительности сенсоров. Анализ полученных данных указывает, что, в целом, с ростом пористости порог перколяции будет увеличиваться. Однако сильное влияние оказывает вид распределения пор по размерам. Во всех случаях наблюдается максимум значения p_c при заданной пористости, если вклад в нее вносят поры низших рангов. При повышении вклада пор высоких рангов значение порога перколяции уменьшается. Первый случай представляет особый интерес для анализа газочувствительных наноматериалов, полученных методом золь-гель-технологии. Экспериментально установлено, что при наличии пор различного ранга результирующее значение порога перколяции будет получено через сумму соответствующих порогов, полученных для решеток с порами только одного ранга, умноженных на объемную долю пор этого же ранга.

Ключевые слова: газовый сенсор, перколяционная модель сенсоров, иерархическая система пор

Хеморезистивные сенсоры газов состоят из нанокристаллических зерен оксидных полупроводников (чаще диоксида олова SnO_2) с размером кристаллитов в диапазоне 2...200 нм. Изменение

электропроводности газочувствительных слоев связано с хемосорбцией газов-окислителей и восстановителей и последующим изменением концентрации свободных носителей заряда в зернах.

Экспериментальные исследования [1, 2] показывают, что чаще всего с уменьшением размеров зерна чувствительность к газам возрастает. Также установлено [3], что с уменьшением среднего размера полупроводниковых зерен увеличивается критическая концентрация газов-восстановителей, ниже которой сенсор не распознает анализируемые пробы. Поэтому целью работы является изучение процессов, протекающих на поверхности сенсоров при малых концентрациях газов-анализаторов с помощью теории перколяции.

Рассмотрим чувствительный элемент газового сенсора, селективно распознающий какой-либо газ-восстановитель. Кислород, который всегда находится в окружающей среде в высокой концентрации ($>20\%$), вместе с газом-анализатором хемосорбируется на поверхности полупроводниковой пленки, заряжаясь отрицательно. Полученный ион может являться участником реакций, протекающих на поверхности газочувствительной пленки. Газ-восстановитель, напротив, находясь на поверхности пленки, заряжается положительно, передавая электрон в зону проводимости полупроводника. Тогда число свободных электронов n_{eff} , принадлежащих зерну, можно записать в следующем виде:

$$n_{eff} = \frac{4}{3}\pi r^3 n_0 - (4\pi r^2 - k)(N_O - N_{red}), \quad (1)$$

где r — радиус зерна; n_0 — собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике; N_O — поверхностная плотность хемосорбированного кислорода, см^{-2} ; N_{red} — поверхностная плотность хемосорбированного газа-восстановителя, см^{-2} ; k — коэффициент, характеризующий снижение эффективной площади зерна за счет ближайших соседей, загрязнений и т. п., проявляющийся в уменьшении эффективной площади взаимодействия материала с окружающей средой, см^2 .

Анализ уравнения (1) указывает на три возможных случая:

- $n_{eff} > 1$. В этом случае все зерна ведут себя как проводящие области, а сопротивление пленки меняется пропорционально концентрации газа-восстановителя;
- $n_{eff} \leq 0$. В этом случае в зерне нет свободных электронов, и весь чувствительный элемент ведет себя как диэлектрик. Соответственно, возникает концентрационный порог чувствительности газа-восстановителя, ниже которого не возникает хеморезистивный эффект;
- $0 < n_{eff} < 1$. В данном случае значение n_{eff} следует рассматривать как вероятность того, что в зерне имеется свободный электрон. На первый взгляд, кажется абсурдным тот факт, что если $n_{eff} = 1$, то зерно является проводящим. Однако в этом случае еще при размере зерна $r = 20$ нм

концентрация носителей заряда будет составлять $n = \frac{n_{eff}}{V} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3} = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что говорит об адекватности предложенного допущения.

В последнем случае вся структура чувствительного элемента будет являться проводящей только в том случае, если доля проводящих зерен p будет больше либо равна порогу перколяции p_c данной решетки, т. е. $p \geq p_c$ — условие проводимости всей структуры. Уже при качественном анализе условия $0 < n_{eff} < 1$ видно, что поверхностная плотность хемосорбированного газа-восстановителя при малых размерах зерна может меняться на порядок при росте n_{eff} от 0 до 1. Следовательно, порог обнаружения также останется неопределенным в очень широких пределах. Именно поэтому определение порога перколяции является актуальной задачей и именно перколяционная модель сможет объяснить особенности газочувствительности сенсоров при низких концентрациях газов-реагентов.

На сегодняшний день пороги перколяции с большой точностью определены для всех типов решеток. Так, для плоской квадратной решетки его значение составляет $p_c = 0,57$. Однако простые решетки не учитывают важнейшую особенность газочувствительных материалов — иерархическую систему пор. Поэтому основная задача работы — определение порогов перколяции в решетках с иерархической системой пор с различным распределением по размерам.

При разработке математических моделей используем следующие допущения:

- исследуемая решетка плоская;
- туннелирование носителей заряда через барьеры не происходит;
- отсутствует надбарьерная эмиссия.

Разработанная авторами оригинальная программа позволяет находить пороги перколяции на квадратной решетке произвольного размера с наличием пор. Все поры условно разделены на ранги. Поры первого ранга — это просто отсутствие зерна в соответствующем узле. Поры второго, третьего и т. д. рангов представляют собой пустоты из 9, 25 и т. д. узлов.

На рис. 1, а показана квадратная решетка без пор размером 100×75 , смоделированная в разработанной программе. Темно-серым цветом показан перколяционный стягивающий кластер, светло-серым — проводящие, но не попавшие на проводящий остов зерна. Светлые окружности — диэлектрические зерна. Порог перколяции, рассчитанный для данного случая, составляет 0,574.

На всех остальных рис. 1, б–г представлены решетки с различным набором пор и различной пористостью. Видно, что во всех случаях перколяционный порог повышается.

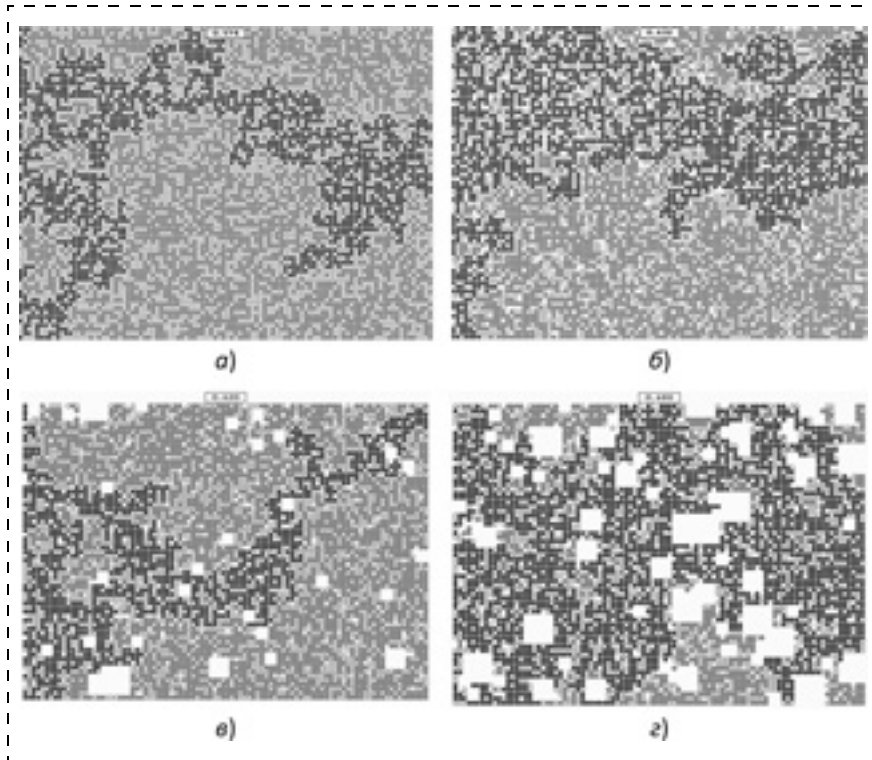


Рис. 1. Квадратные решетки различной пористости:

a — решетка без пор; *b* — решетка с 750 порами первого ранга; *v* — решетка с иерархической структурой пор при пористости 10 %; *z* — решетка с иерархической структурой пор при пористости 28 %

Проанализируем влияние пористости, возникающей только за счет пор определенного ранга, на порог перколяции исследуемой решетки. На рис. 2 представлены результаты моделирования порога перколяции на решетке 100×75 с порами только I, II, III и IV рангов. Значение порогов усреднено по 20 экспериментам.

На рисунке видно, что во всех исследуемых случаях порог перколяции является линейной функцией пористости, причем чем выше ранг пор, тем меньше значение порога при тех же значениях пористости. Методом наименьших квадратов рассчитаны представленные зависимости:

- поры I ранга: $p_{c1} = 0,67C + 0,566$;
- поры II ранга: $p_{c2} = 0,35C + 0,570$;
- поры III ранга: $p_{c3} = 0,26C + 0,570$;
- поры IV ранга: $p_{c4} = 0,20C + 0,569$,

где C — пористость, об. доли.

Экспериментально установлено, что при наличии пор различного ранга результирующее значение порога перколяции будет получено через сумму соответствующих порогов, полученных для решеток с порами только одного ранга, умноженных на объемную долю пор этого же ранга, т. е.:

$$p_c = \sum_i \omega_i p_{ci}(\omega), \quad (2)$$

где ω — суммарная пористость материала; ω_i — объемная пористость i -го ранга. Точность определения порогов перколяции для всех исследованных решеток в диапазоне пористости 0...30 % составляла не хуже $\pm 0,005$.

Анализ зависимости порога протекания для решеток с различным распределением пор по размерам сведен в таблицу. В ней для двух значений суммарной пористости представлено значение p_c для четырех типов распределений пор по размерам.

Анализ полученных данных указывает, что в целом с ростом пористости порог перколяции будет увеличиваться. Однако сильное влияние оказывает вид распределения пор по размерам. Во всех случаях наблюдается максимум значения p_c при заданной пористости, если вклад в нее вносят поры низших рангов. При повышении вклада пор высоких рангов значение порога перколяции уменьшается. Первый случай представляет особый интерес для

анализа газочувствительных наноматериалов, полученных методом золь-гель технологии. Известно [4—7], что в этих материалах концентрация микро- и мезопор на несколько порядков превышает концентрацию макропор. В этом случае влияние пористости на порог перколяции особенно велико и порог обнаружения может быть максимальным.

Рассмотрим влияние иерархической структуры пор на порог срабатывания сенсорных структур [8—13]. Объединяя формулы (1) и (2), найдем зависимость поверхностной концентрации хемосор-

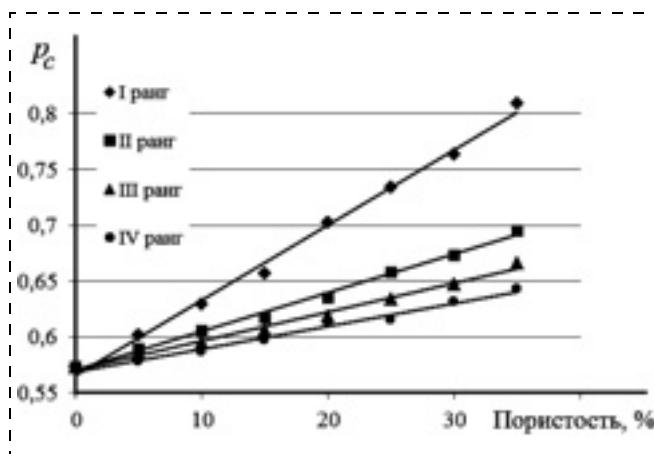


Рис. 2. Влияние пористости на порог перколяции

бированных молекул газа-донора от пористости структуры. На рис. 3 представлена данная зависимость для диаметра зерна 2 и 20 нм при наличии одного типа пор различных рангов.

На рисунке видно, что при малых размерах зерна пористость оказывает большое влияние на порог чувствительности. При размере зерна 2 нм и преобладании пор первого ранга в диапазоне пористости 0...35 % порог чувствительности увеличивается (при росте порога протекания) почти на 40 %. При увеличении размеров зерна до десятков нанометров данный эффект сказывается очень слабо, и различие

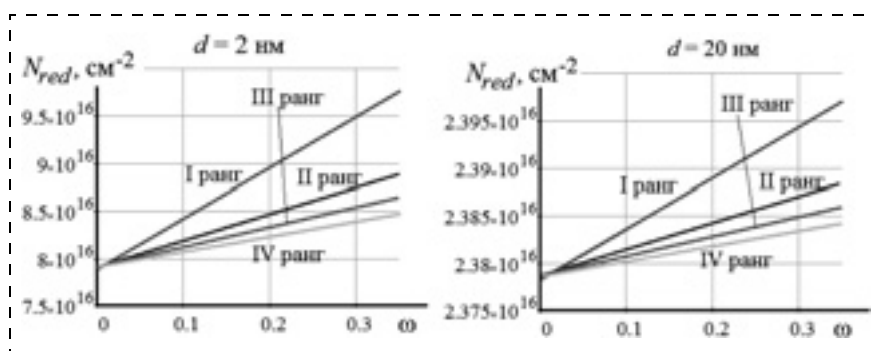


Рис. 3. Зависимость пороговой поверхностной концентрации газов-доноров от пористости материала

Пороги перколяции для различных видов распределений пор по размерам

$\omega_1, \%$	$\omega_2, \%$	$\omega_3, \%$	$\omega_4, \%$	Вид распределения	p_c
Суммарная пористость $\omega = 15 \%$					
85	10	4	1		0,659
25	25	25	25		0,624
10	40	40	10		0,619
1	4	10	85		0,602
Суммарная пористость $\omega = 30 \%$					
85	10	4	1		0,752
25	25	25	25		0,680
10	40	40	10		0,669
1	4	10	85		0,634

порогов чувствительности составляет не более десятых долей процентов. Вместе с тем, существует пороговое значение размера зерна, ниже которого сенсор принципиально не будет чувствовать газ-анализатор.

Таким образом, предложена перколяционная модель газовых сенсоров и проанализировано влияние пористости материала на порог обнаружения газов. Выяснено, что самое большое влияние на характеристики сенсоров оказывают микропоры, которые максимально возможно увеличивают порог перколяции и снижают порог чувствительности сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/151 (код проекта 117), а также при частичной поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания НовГУ им. Ярослава Мудрого, проект № 1755.

Список литературы

1. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films // Sensors and Actuators A: Physical. 2014. V. 206. P. 88–96.
2. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Вклад поверхности газочувствительных композитов $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ в сенсорные свойства и селективность // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 9. С. 19–21.
3. Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Мошников В. А. Чувствительность переходов ZnO--ZnO:Fe к парам этанола // Датчики и системы. 2013. № 6. С. 60–63.
4. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nano structured semiconductor porous materials for gas sensors // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356, N 37–40. С. 2020–2025.
5. Калинина М. В., Мошников В. А., Тихонов П. А., Томаев В. В., Дроздова И. А. Электронно-микроскопические исследования структуры газочувствительных нанокомпозитов, полученных гидропиrolитическим методом // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 3. С. 450.

6. Томаев В. В., Гарькин Л. Н., Мирошкин В. П., Мошников В. А. Исследование газочувствительности в наноструктурированных пленках на основе диоксида олова методом импедансной спектроскопии // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 331–339.

7. Аверин И. А., Пронин И. А., Карманов А. А. Исследование газочувствительности сенсоров на основе наноструктурированных композиционных материалов $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 5. С. 23–26.

8. Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Крестева Л. К., Папазова К. И., Чаначев А. С. Исследование чувствительности к этанолу переходов ZnO—ZnO:Fe на основе тонких наноструктурированных пленок, полученных с помощью золь-гель-технологии // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 3. С. 6–10.

9. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Влияние типа и концентрации собственных дефектов на структуру и

свойства диоксида олова // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 1. С. 27–29.

10. Пронин И. А. Анализ концентрации собственных дефектов при создании газочувствительных структур на основе диоксида олова // Молодой ученый. 2012. № 8. С. 7–8.

11. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method $\text{SiO}_2\text{—Me}_x\text{O}_y$ nanocomposites // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 235. P. 835–840.

12. Кононова И. Е., Мошников В. А., Криштаб М. Б., Пронин И. А. Фрактально агрегированные микро- и наносистемы, синтезированные из золь-гелей // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 2. С. 264–281.

13. Пронин И. А., Канева Н. В., Божинова А. С., Аверин И. А., Папазова К. И., Димитров Д. Ц., Мошников В. А. Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 2. С. 176–180.

I. A. Pronin¹, Graduate Student, e-mail: pronin_i90@mail.ru, I. A. Averin¹, Head Chair, V. A. Moshnikov^{2, 3}, Professor, N. D. Yakushova¹, Student, M. V. Kuznetsova¹, Graduate Student, A. A. Karmanov¹, Graduate Student

¹ Penza State University

² Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

³ Yaroslavl-the-Wise Novgorod State University

Percolation Model Based Gas Sensors Semiconductor Oxide Nanomaterials with Hierarchical the Pore Structure

The paper presents a percolation model of gas sensors and analyzed the influence of the porosity of the material on the threshold of detection of gases. Found that the greatest influence on the characteristics of the sensors have micropores, which may increase the maximum percolation threshold and lower threshold sensors. Analysis of the data indicates that, in general, increasing porosity will increase the percolation threshold. However, strongly influenced by the form of pore size distribution. In all cases there is a maximum value for a given porosity p_c if it contributed to make the pores of lower rank.

With increasing contribution of higher rank then the percolation threshold value decreases. The first case is of particular interest for the analysis of gas-sensitive nanomaterials obtained by sol-gel technology. Experimentally established that the presence of pores of different rank, the resulting value of the percolation threshold is obtained through the sum of the corresponding thresholds obtained for lattices with pores only one rank, multiplied by the pore volume fraction of the same rank.

Keywords: gas sensor, a percolation model sensors, hierarchical pore system

References

1. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakusheva N. D., Moshnikov V. A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014. V. 206. P. 88–96.

2. Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A. Vklad poverykhnosti gazochuvstvitelnykh kompozitov $\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$ v sensornyye svoystva i selektivnost. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2013. V. 9. P. 19–21.

3. Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V. A. Chuvstvitelnost perehodov ZnO—ZnO:Fe k param etanola. *Datchiki i sistemy*. 2013. V. 6 (169). P. 60–63.

4. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznetsov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 37 (356). P. 2020–2025.

5. Kalinina M. V., Moshnikov V. A., Tikhonov P. A., Tomaev V. V., Drozdova I. A. Elektronno-mikroskopicheskie issledovaniya struktury gazochuvstvitelnykh nanokompozitov, poluchennykh gidropirolyticheskim metodom. *Fizika i himiya stekla*. 2003. V. 3 (29). P. 450.

6. Tomaev V. V., Gar'kin L. N., Miroshkin V. P., Moshnikov V. A. Issledovanie gazochuvstvitelnosti v nanostrukturirovannykh plenках na osnove dioksida olova metodom impedansnoy spektroskopii. *Fizika i himiya stekla*. 2005. V. 2 (31). P. 331–339.

7. Averin I. A., Pronin I. A., Karmanov A. A. Issledovanie gazochuvstvitelnosti sensorov na osnove nanostrukturirovannykh kompozitsionnykh materialov $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2013. N. 5. P. 23–26.

8. Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Chanachev A. C. Issledovanie chuvstvitelnosti k etanolu perehodov ZnO—ZnO:Fe na osnove tonkiy nanostrukturirovannykh plenok, poluchennykh s pomoshchyu zol-gel-tehnologii. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2013. N. 3. P. 6–10.

9. Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A. Vliyanie tipa i kontsentratsii sobstvennykh defektov na strukturu i svoystva dioksida olova. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2013. N. 1. P. 27–29.

10. Pronin I. A. Analiz kontsentratsii sobstvennykh defektov pri sozdaniy gazochuvstvitelnykh struktur na osnove dioksida olova. *Molodoy uchenyy*. 2012. N. 8. P. 7–8.

11. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method $\text{SiO}_2\text{—Me}_x\text{O}_y$ nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 235. P. 835–840.

12. Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fraktalno agregirovannyye mikro- i nanosistemy, sintezirovannyye iz zoley. *Fizika i himiya stekla*. 2014. N. 2 (40). P. 264–281.

13. Pronin I. A., Kanaeva N. V., Bozhinova A. S., Averin I. A., Papazova K. I., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V. A. Fotokataliticheskoe okislenie farmatsevticheskikh preparatov na tonkiy nanostrukturirovannykh plenках oksida tsinka. *Kinetika i kataliz*. 2014. N. 2 (55). P. 176–180.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 621.315

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: vav@elefot.tsu.ru,

Н. А. Кульчицкий², д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com,

А. А. Мельников², д-р техн. наук, проф., **С. Н. Несмелов**¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,

А. П. Коханенко¹, д-р физ.-мат. наук, проф., **К. А. Лозовой**¹, аспирант

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск

² Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), г. Москва

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ СТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge/Si МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИЕЙ

Поступила в редакцию 26.06.2014

Рассмотрены особенности технологии создания структур с квантовыми точками на основе системы Ge/Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии в режимах Странского—Крастанова и Фольмера—Вебера. Представлены результаты создания структур с квантовыми точками этим методом в различных научных группах. Созданные структуры с квантовыми точками Ge/Si используются для разработки ряда перспективных приборов микро- и оптоэлектроники.

Ключевые слова: квантовые точки, молекулярно-лучевая эпитаксия, механизм Странского—Крастанова, кремний, германий

Введение

В последние годы на основе квантовых точек Ge/Si ведутся разработки ряда перспективных приборов микро- и оптоэлектроники: нанотранзисторов, светоизлучающих диодов и фотоприемников [1–6]. В настоящем обзоре рассмотрены особенности технологии создания структур с квантовыми точками в системе Ge/Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии в режимах Странского—Крастанова и Фольмера—Вебера.

Создание структур с квантовыми точками Ge/Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского—Крастанова

Самым распространенным способом создания структур с квантовыми точками Ge/Si является использование молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского—Крастанова. В работе [7] на основе публикаций последних лет для системы Ge/Si обсуждаются устоявшиеся представления о механизмах образования германиевых островков нанометровых размеров при молекулярно-лучевой эпитаксии. Отмечается, что упругие деформации в эпитаксиальных пленках и трехмерных островках Ge на Si являются ключевым фактором, обуслов-

ливающим не только морфологический переход (планарная пленка — островковая пленка, механизм Странского—Крастанова), но и влияют на последующие этапы эволюции островков, включая их форму, размер и пространственное распределение. Во многих случаях этот фактор существенно модифицирует классические механизмы фазообразования и их последовательность вплоть до квазиравновесного сосуществования трехмерных наноструктур Ge на поверхности подложки Si. В работе также указывается, что управлять морфологией квантовых точек, можно только изменяя условия синтеза: температуру подложки, скорость осаждения, количество нанесенного материала. Кроме того, заметно отличаются по своим характеристикам массивы германиевых кластеров, выращенных на поверхностях с различной кристаллографической ориентацией, на предварительно окисленной поверхности кремния и т. д.

Осаждение SiGe на Si может быть в первом приближении описано как классический процесс роста по Странскому—Крастанову, в котором формирование квантовых точек определяется конкурирующими кинетическими и термодинамическими процессами. Самоорганизация квантовых точек

происходит через классические этапы нуклеации и последующего роста островка. Однако рост пленок SiGe включает в действительности множество гораздо более сложных механизмов, которые не принимаются в расчет упрощенной схемой роста по Странскому—Крастанову и требуют своего детального изучения как непосредственно влияющие на структуру образуемых массивов квантовых точек.

На начальной стадии роста реализуется послойный рост Ge на Si. При достижении смачивающим слоем определенной критической толщины благодаря массопереносу за счет поверхностной диффузии на поверхности смачивающего слоя начинается зарождение трехмерных островков. Они образуются при достаточно больших напряжениях в результате нуклеации из трехмерного ядра либо безнуклеационно, из морфологической неустойчивости, формируя так называемые квазипериодические массивы островков. С увеличением количества осажденного материала появляется целый ряд метастабильных морфологических образований, таких как пирамиды с квадратным или прямоугольным основанием (*hut*-кластеры).

В настоящее время выделяют два типа самоорганизующихся кластеров Ge, образующихся на поверхности Si(100), — так называемые *hut*-кластеры (от англ. *hut* — хижина) и *dome*-кластеры (от англ. *dome* — купол). Первые мельче и огранены плоскостями {105}, в то время как вторые крупнее и имеют более сложную огранку. Массивы *hut*-кластеров, в свою очередь, всегда состоят из набора морфологически различных кластеров, важнейшими из которых являются так называемые пирамидальные и клиновидные островки [8, 9].

Следующей стадией формирования когерентных островков является их независимый рост, обычно происходящий без изменения формы. В системе Ge/Si при увеличении размера островков наблюдается переход от *hut*-кластеров к *dome*-кластерам с характерным латеральным размером 50...100 нм. При длительной экспозиции структуры может происходить следующая стадия эволюции ансамбля островков, на которой становится существенным их взаимодействие друг с другом. В результате формируются дислоцированные островки с размерами около 1 мкм. В этой схеме роста до сих пор остаются неясными процессы, происходящие на начальных стадиях. Требуется своего решения вопрос, следствием каких сил являются эти процессы.

Другим чрезвычайно важным фактором, не входящим в простейшую модель Странского—Крастанова, является анизотропия поверхности. Эксперименты по выращиванию квантовых точек на подложках с различной ориентацией демонстрируют реализацию совершенно разных режимов роста и поверхностной морфологии для структур на Si(100) и Si(111). В частности, при определенных

ориентациях подложки могут полностью отсутствовать метастабильные напряженные морфологии.

Кроме того, гетероэпитаксия, включающая напыление различных материалов или легирование, может стать одним из способов релаксации напряжений. Легирование увеличивает концентрацию неоднородностей в островках, что, в свою очередь, меняет режим роста и влияет на свойства квантовых точек.

Предметом научных дискуссий до сих пор служат механизмы перехода от *hut*- к *dome*-кластерам, а также рост квантовых точек в системах с напряженными подслоями [10, 11].

Рассмотрим подробнее особенности технологии создания структур с квантовыми точками в различных научных группах.

Walter Schottky Institute, Technische Universität München, Мюнхен, Германия [12—16]

В работах [13, 14] для создания структур с квантовыми ямами осуществлялась молекулярно-лучевая эпитаксия (установка типа Riber Siva 32) на подложке n^- -Si(001) с удельным сопротивлением $\rho = 1500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Активная область структуры состояла из 10 периодов квантовых точек, разделенных барьерами из нелегированного кремния толщиной 50 нм. Квантовые точки выращивались в режиме Странского—Крастанова при температуре 550°C путем осаждения восьми монослоев (ML) Ge. Для обеспечения достаточного числа носителей при внутризонном поглощении при осаждении Ge одновременно проводилось легирование с помощью источника бора. Концентрации в разных образцах составляли $9 \cdot 10^{17}$, $2,5 \cdot 10^{18}$, $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для определения методом атомно-силовой микроскопии плотности квантовых точек, которая составляла для этих образцов около $4,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, выращивались при аналогичных условиях образцы без покрывающего слоя кремния. Номинальное число атомов примеси на одну квантовую точку составляло 23, 65 и 123 соответственно. Активная область заключалась между двумя контактными высоколегированными слоями кремния (концентрация примеси бора составляла около $4,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Толщина верхнего и нижнего контактных слоев составляла 100 и 300 нм соответственно. Для исследования фототока изготавливали мезоструктуры размером $550 \times 550 \text{ мкм}$ с помощью технологических приемов стандартной фотолитографии и влажного химического травления. Для нижнего контакта использовали стандартную AlAu металлизацию, а для верхнего контакта — металлизацию TiAu для исключения проколов активной области иглами Al. Для прохождения излучения при его нормальном падении в верхнем слое создавалось окно размерами $250 \times 250 \text{ мкм}$. Для использования волноводной геометрии боковую грань среза-ли под углом 38° и затем подвергали полировке.

Для характеристики структурных свойств использовали методы атомно-силовой микроскопии и высокоразрешающей пропускающей электронной микроскопии. Типичный диаметр точек, определенный с помощью атомно-силовой микроскопии, составлял 75 нм, а высота квантовых точек 7,5 нм.

В работе [12] описано создание структур с квантовыми точками SiGe/Si, которые формировались при осаждении $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,5 \dots 0,85$) на полупроводниковую подложку Si(001). Температуру выращивания варьировали от 575 до 825 °С, скорость выращивания от 0,0075 до 0,2 нм/с, толщина слоя SiGe 4...12 ML. Толщина промежуточных кремниевых слоев составляла 35 нм. В широком диапазоне варьировали различные технологические параметры (температура и скорость выращивания, состав точек, толщина нанесенных слоев) для изучения влияния этих факторов на размеры и плотность точек. Образцы исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии, что позволило определить плотность, высоту и диаметры квантовых точек. Детальная статистика влияния ростовых параметров на распределение квантовых точек по размерам позволяет найти оптимальные технологические режимы для создания ансамблей однородных квантовых точек.

Авторы работы [12] отмечают, что при использовании соответствующих технологических режимов возможна реализация механизма Странского—Крастанова, который обеспечивает выращивание точек с высотами, превышающими критическую толщину напряженных слоев (толщины Matthews—Blakeslee), без возникновения дислокаций. При этом появляется возможность создания толстых обогащенных гелиевых кластеров в кремниевой матрице, которые обеспечивают большой эффективный разрыв валентных зон. Другим важным аспектом является возможность создания нульмерных структур, перспективных для применения в высокотемпературных приборах микро- и оптоэлектроники. Отмечается, что важнейшим параметром является высота квантовых точек, поскольку она определяет энергетическое положение квантованных состояний.

Несколько слоев из чистого Ge, а также слоев с различным составом $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (x изменялся от 0,5 до 0,85) были выращены на подложке из Si(001) с помощью установки Riber Siva-32 MBE при использовании электронного пучка для испарения Ge и Si. Для наблюдения эффектов вертикального и латерального упорядочения создавали многослойные структуры со слоями квантовых точек и промежуточных кремниевых слоев. Изображения с помощью метода атомно-силовой микроскопии получали в обычной атмосфере в контактном режиме при использовании Torometrix AFM. Обработка данных (определение размеров для каждой точки) проводилась автоматически при использовании ЭВМ. Также методом пропускающей электронной микроскопии были получены изображения поперечных сечений образцов, утонченных с помощью ионного травления, при использовании микроскопа Jeol JEM-4000EX и энергии электронов 400 кэВ. Изготовленные многослойные структуры исследовали методом дифракции X-лучей при использовании дифрактометра Philips MRD.

Формирование самоорганизованных квантовых точек в режиме выращивания Странского—Крастанова зависит от напряжений, обусловленных рассогласованием постоянных решетки между подложкой и эпитаксиальным слоем. Если эти напряжения ниже критического значения, то реализуется режим двумерного роста. Релаксация напряжений может привести или к генерации дислокаций или к появлению самоорганизованных островков. Критические формирования квантовых точек по данным ряда групп исследований составляют от 3 до 6 ML, что сопоставимо или даже превышает критическую толщину напряженных слоев (толщины Matthews—Blakeslee для этой системы составляют 4 ML). Для анализа влияния напряжений на размеры точек в работе [12] исследована серия образцов с различными составами и толщинами. На рис. 1 показаны зависимости средних высот квантовых точек при толщине 12 ML от состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, который изменялся от 0,5 до 1, при температуре подложки 740 °С и скорости выращивания 0,02 нм/с.

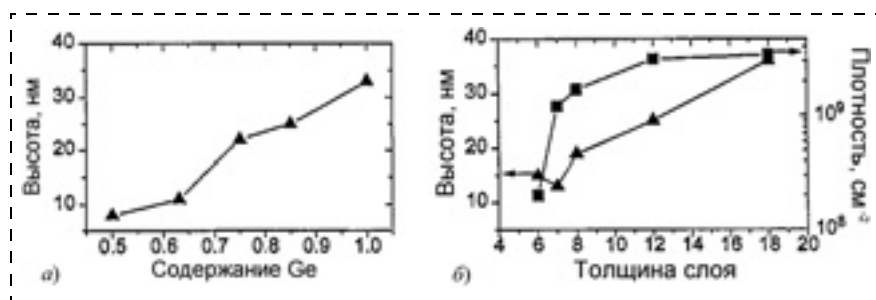


Рис. 1. Зависимости средних высот квантовых точек при толщине 12 ML от состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,5 < x < 1$) (а) и зависимости высот (треугольники) и плотности (квадраты) точек от толщины слоя для $x = 0,85$ (б) [12]

Из рис. 1 следует, что при увеличении состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ квантовые точки становятся выше (8...33 нм), а их диаметр и плотность значительно не изменяются. При уменьшении содержания германия снижаются напряжения, что приводит к увеличению критической толщины формирования точек. Смачивающий слой при этом становится толще, общее количество материала, пригодного для формирования точек, уменьшается, что проявляется в

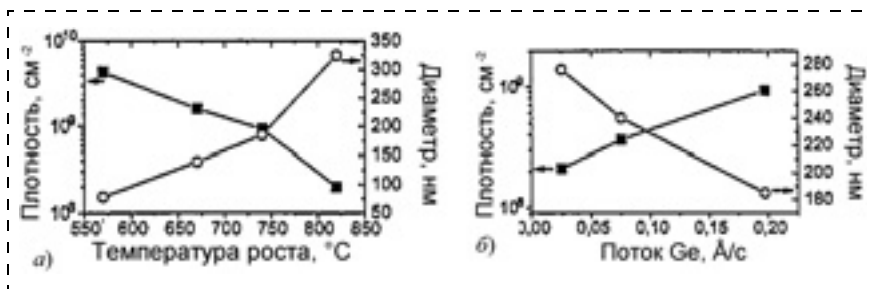


Рис. 2. Зависимости диаметра (кружки) и плотности точек (квадраты) от температуры выращивания (а) и скорости выращивания (б) [12]

уменьшении размеров точек. На рис. 1, б показаны зависимости высот и плотности точек от толщины слоя для $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$. При увеличении толщины слоя свыше 7 ML наблюдается увеличение высоты точек при одновременном насыщении их плотности. Это связано с тем, что при увеличении толщины слоя наблюдается увеличение числа точек до определенного значения, а после насыщения плотности увеличение толщины слоя не приводит к увеличению их числа, зато наблюдается увеличение размеров точек.

Авторы работы [12] отмечают, что поверхностная диффузионная длина адатомов является важным параметром, характеризующим их способность формировать квантовые точки. Поверхностная диффузионная длина возрастает при увеличении температуры подложки, что ведет к более быстрой диффузии и проявляется так же как уменьшение скорости роста, которое приводит к увеличению времени диффузии. На рис. 2 показаны зависимости диаметра и плотности, определенные с помощью атомно-силовой микроскопии, от температуры выращивания (рис. 2, а) и скорости выращивания (рис. 2, б). Толщина слоя Ge составляла 6 ML. Наблюдалось увеличение диаметра точек и уменьшение их плотности при увеличении температуры выращивания. Для случая увеличения скорости выращивания типичны обратные зависимости. Также проведено сравнение однородности

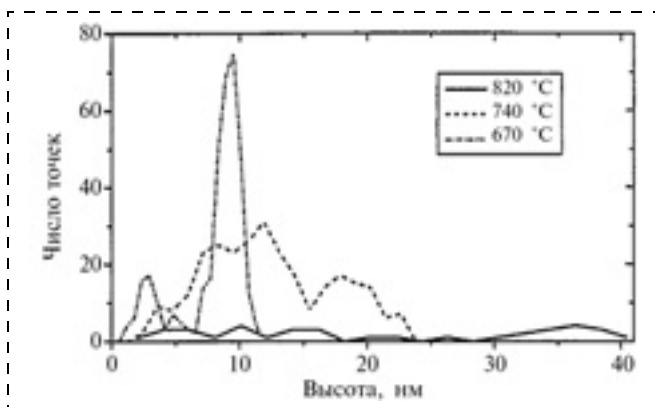


Рис. 3. Распределение точек по высотам при различных температурах выращивания для толщины слоя Ge 6 ML [12]

размеров квантовых точек для различных температур и скоростей выращивания (рис. 3 и 4). Как следует из рис. 3, средняя высота точек возрастает при увеличении температуры выращивания, аналогично изменениям диаметра. Разброс высот точек при возрастании температуры выращивания увеличивается. На рис. 4 приведены распределения по высотам квантовых точек при температуре 740 °C и различных скоростях

выращивания. Ширина распределения имеет минимум при скорости выращивания 0,0075 нм/с. Если зависимости среднего размера от ростовых параметров хорошо объясняются в рамках модели диффузии адатомов, то резкие изменения однородности по размерам пока не получили полного объяснения.

Институт физики полупроводников (ИФП) СО РАН, Новосибирск, Россия [1, 7, 17–44]

Научная группа ИФП СО РАН (г. Новосибирск) также использует молекулярно-лучевую эпитаксию в режиме Странского—Крастанова для получения структур с самоорганизованными квантовыми точками Ge/Si и разработки приборов на их основе. Именно этой научной группой в 1992 г. впервые были обнаружены эффекты размерного квантования носителей в массиве бездислокационных островков Ge на кремниевой подложке [17].

В работе [29] описана технология создания структур с квантовыми точками Ge/Si(001) и приведены результаты исследования методом емкостной спектроскопии. Слои германия и кремния формировались путем молекулярно-лучевой эпитаксии (установка типа "Катунь-С") при скорости осаждения 0,035 и 0,1 нм/с соответственно. При выращивании осуществлялся контроль с помощью RHEED-метода (20 кВ). В качестве подложки использовали Si(001) с концентрацией бора 10^{19} см^{-3} .

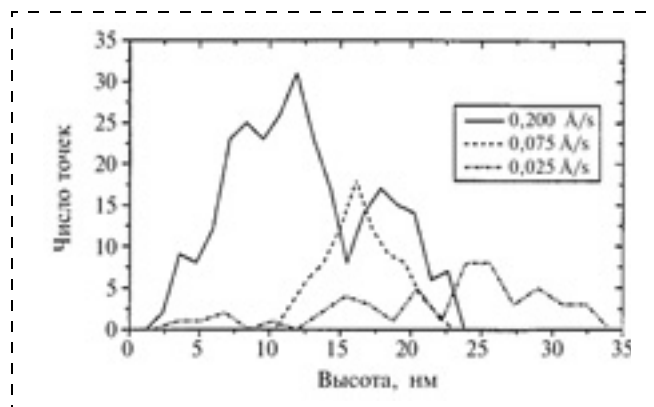


Рис. 4. Распределение точек по высотам при различных скоростях выращивания для толщины слоя Ge 6 ML [12]

После предварительной химической обработки подложки размещали в ростовой камере, в которой проводилась их очистка путем подачи слабого потока чистого кремния при температуре 800 °С в течение 15 мин. Затем выращивался буферный слой SiGe ($x = 0,2$) толщиной 10 нм при температуре 500 °С. Для исследования вольт-фарадных характеристик (ВФХ) создавали различные типы структур. Для одной из структур была создана следующая последовательность слоев от буферного слоя: слой кремния толщиной 7 нм, который служил в качестве барьера для дырок, туннелирующих из обратного контакта в точки; слой Ge, который создавался путем осаждения 0–20 монослоев при температуре 300 °С; блокирующий слой кремния толщиной 50 нм. Для создания барьера Шоттки был создан слой алюминия толщиной 50 нм. Кремниевые слои легировали бором до концентрации $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В другой структуре была увеличена толщина слоя кремния до 12 нм, а в третьей структуре использовалось два слоя Ge: первый был расположен, как в первой структуре, а второй внедрен в блокирующий слой на глубине 5 нм от первого слоя. Первые две структуры содержат матрицу "искусственных атомов", в то время как третья — матрицу "искусственных" молекул. Плотность островков достигала $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, высота точек составляла около 2 нм, а диаметр основания — 13...15 нм.

Типичные условия формирования структур Ge/Si включают гомоэпитаксию Si на Si(100) при 800 °С со скоростью 1–2 ML/c, гетероэпитаксию Ge эффективной толщиной 0...20 ML при 300 °С со скоростью 0,2 ML/c, эпитаксию Si поверх островков Ge при 500 °С [20]. Минимальные размеры островков германия, получаемые при росте на чистой поверхности кремния, составляют 15 нм. Для их уменьшения и увеличения плотности можно проводить рост германия на атомарно-чистой оксидированной поверхности, которая подготавливается непосредственно в установке МЛЭ. Возможность создания оксидного слоя на поверхности кремния в условиях сверхвысокого вакуума известна достаточно давно. В зависимости от давления кислорода и температуры можно подобрать режимы травления и роста оксидной пленки. Дальнейшее развитие эта методика получила совсем недавно, когда формирование сверхтонкого оксида было сопряжено с дальнейшим ростом эпитаксиального слоя кремния. Рост островков германия на предварительно оксидированной поверхности кремния позволяет существенно уменьшить размеры и увеличить плотность островков. В случае роста островков на оксидированной поверхности Si(111) их латеральные размеры — менее 10 нм, а плотность — выше 10^{12} см^{-2} . Возможно при этом происходит локальное раскисление оксида кремния германием (реакция диспропорционирования), сопровождающееся десорбцией моноок-

сида германия. В этих местах зарождаются наноструктуры германия, когерентно сопряженные с кремнием. Однако данных о деформации островков и ее релаксации в гетеросистеме германий—оксид кремния практически нет.

Оксидирование в работе [1] осуществляли в установке МЛЭ при напуске кислорода до 10^{-4} Па и температуре подложки 400...500 °С. После откачки кислорода проводили напыление германия. Процесс роста пленки Ge контролировали по картине ДБЭ путем регистрации как качественных изменений структуры, так и количественной информации об упругой деформации элементарной поверхностной ячейки. Для анализа начальной стадии роста пленки германия на оксидированной поверхности кремния проводилась регистрация изменения интенсивности зеркального рефлекса и рефлекса трехмерной дифракции (3D-рефлекс). Эти величины очень чувствительны к структуре поверхности, а возникновение 3D-рефлекса указывает на наличие трехмерных объектов на исследуемой поверхности. Наличие осцилляций интенсивности зеркального рефлекса в случае роста на чистой поверхности, его погасание и появление 3D-рефлекса при толщинах пленки германия более четырех монослоев указывает на послойный рост смачивающего слоя с последующим образованием трехмерных островков. В случае же роста пленки Ge на оксидированной поверхности интенсивность этих рефлексов изменяется уже после напыления одного монослоя, и осцилляций интенсивности зеркального рефлекса не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии такой стадии роста, как образование смачивающего слоя. Во время напыления первого монослоя на поверхности SiO₂ образуется адсорбционный слой германия, который со второго монослоя трансформируется в трехмерные островки. Таким образом, в отличие от механизма роста Странского—Крастанова, который реализуется на чистой поверхности кремния, на поверхности оксидированного кремния рост пленки германия протекает по механизму Фольмера—Вебера.

Для анализа деформаций решетки германия измерялось изменение параметра элементарной поверхностной двумерной ячейки $a||$. Для этого регистрировалось изменение расстояния между рефлексами дифракционной картины, которое соответствует параметру $a||$. Рост сопровождается существенным изменением поверхностной ячейки Ge относительно этого параметра для Si, остающегося постоянным. Это изменение достигает 7 %, как это наблюдалось и в случае роста на чистой поверхности Si(100). Вначале происходит рост упруго-напряженных островков, затем значение $a||$ уменьшается до значения этого параметра в объеме германия, что свидетельствует о полной пластической релаксации островков. Характер изменения параметра $a||$ аналогичен тому, что наблюдается в

процессе гетероэпитаксии германия на чистой поверхности Si(100), но область существования напряженных островков Ge значительно меньше, и появившиеся трехмерные островки уже после напыления одного монослоя германия имеют максимальное значение параметра двумерной поверхностной ячейки. Это свидетельствует о наличии максимальной упругой деформации уже у зародышей трехмерных островков.

В зависимости от толщины напыленного германия, островки имеют различные размеры и плотность. При толщине пленки до 5 ML размеры островков в основании менее 10 нм с плотностью более $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Увеличение эффективной толщины осажденного германия приводит к образованию наряду с островками малого размера островков с размерами на порядок больше и существенно меньшей плотности. Таким образом, на оксидированной поверхности Si(100) при толщине пленки германия более 1 нм наблюдается бимодальное распределение островков по их размерам и плотности. Это подтверждается также и электронно-микроскопическими исследованиями.

В работе [38] приведены экспериментальные данные о процессе формирования самоорганизованных островков германия на атомарно-чистой оксидированной поверхности кремния Si(100). Наблюдается механизм роста Фольмера—Вебера. Процесс роста сопровождается существенным изменением размера поверхностной ячейки решетки германия относительно этого параметра для кремния, достигающего 7 %. Получаемые наноструктуры при толщине пленки Ge до 5 ML имеют размеры в основании менее 10 нм с плотностью более $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, оксидирование поверхности кремния перед осаждением германия или кремния кардинально изменяет механизм роста и приводит к созданию островков с предельно высокой плотностью $10^{12} \dots 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и размерами менее 10 нм.

В работе [40] экспериментально исследовали влияние импульсного облучения пучком низкоэнергетических ионов на зарождение и рост трехмерных островков в процессе гетероэпитаксии структур Ge/Si(100) из молекулярного пучка. Обнаружено, что при определенных значениях интегрального потока ионов импульсное ионное воздействие приводит к увеличению плотности островков, уменьшению их среднего размера и дисперсии по размерам по сравнению с гетероэпитаксией без ионного облучения. Сделано предположение, что вакансии и междоузельные атомы создают дополнительную деформацию поверхности, которая изменяет энергию связи адатома. Показано, что при определенных условиях это приводит к формированию мест преимущественного зарождения трехмерных островков в местах столкновения ионов с поверхностью.

В работе [42] проводили экспериментальные и теоретические исследования процессов роста Ge наноструктур на структурированной поверхности кремния. Структуризацию подложки осуществляли средствами электронной нанолитографии и реактивного ионного травления. Температура подложки менялась в диапазоне 400...650 °C, скорости роста Ge и Si составляли 0,015 и 0,06 нм/с. Эксперименты проводили как с ростом буферного слоя Si при температуре 300...350 °C, так и без него. Исследования морфологии поверхности Ge/Si-структур проводили методами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. После осаждения 10 ML германия при температуре 400 °C на структурированную подложку Si(111) наблюдали упорядоченный массив трехмерных островков. В данном случае островки росли в ямках и имели следующие параметры: средний латеральный размер 50 нм (что соответствует диаметру ямки), разброс по размерам ± 3 нм. При эпитаксии Ge на плоскую поверхность Si упорядоченного массива островков не наблюдали, средний размер и распределение островков по размерам составляли 43 ± 12 нм. При выращивании 6 ML Ge при температуре 450...650 °C на структурированную подложку Si(100) с выращенным буферным слоем (~30 нм) было обнаружено, что зарождение трехмерных островков идет как в ямках, так и между ямками. В указанных условиях наблюдался рост островков Ge, неупорядоченных по положению так же, как при обычной гетероэпитаксии на планарной поверхности.

В работе [44] для различных температур роста измеряли критическую толщину перехода от двумерного к трехмерному росту в слоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ как функцию состава. Выявлено, что наличие напряженной тонкой пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ не только вызывает изменение в критической толщине перехода, но и оказывает влияние на свойства и морфологию массива германиевых островков на поверхности. На основе данных дифракции быстрых электронов обнаружена новая разновидность *hut*-кластеров, промежуточная между *hut*- и *dome*-формами и ранее не наблюдавшаяся в эксперименте. Также приведены данные по выращиванию гетероструктур $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}$ с упорядоченным массивом островков в промежуточном слое.

Таким образом, в зависимости от целей создания структур с квантовыми точками можно варьировать геометрические, электрические и технологические параметры слоев в широких пределах.

Device Research Laboratory, Department of Electrical Engineering, University of California, Лос-Анджелес, США [4, 45—52]

В работе [48] кратко описана технология создания структур с квантовыми точками, использованная данной научной группой при изготовлении об-

разцов для FTIR-исследований. Были использованы системы для молекулярно-лучевой эпитаксии с твердофазными источниками. В качестве подложки применяли пластины Si(100) с удельной проводимостью $\rho = 18...25 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, которые очищали стандартным методом очистки Шираки и подвергали термическому отжигу при температуре 900°C в течение 15 мин. Температура подложки при эпитаксиальном выращивании составляла 600°C , а скорости роста были 0,1 и 0,02 нм/с для Si и Ge соответственно. Легирование бором проводили путем сублимации бора из кнудсеновской ячейки. Образцы состояли из нелегированного буферного слоя Si толщиной 200 нм; 30 периодов квантовых точек Ge, каждый из которых размещали между кремниевыми слоями легированного кремния толщиной 6 нм; покрывающего слоя из нелегированного кремния толщиной 50 нм. Концентрация примеси в кремниевых слоях составляла $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В работе [49] при температуре 600°C , скорости осаждения германия, равной 0,02 нм/с, и эффективной толщине осажденного германия в 1,5 нм была достигнута высокая однородность в распределении островков по размерам. Полученные квантовые точки представляли собой *dome*-кластеры со средним размером основания 70 нм и высотой 15 нм. Поверхностная плотность квантовых точек составляла $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, а разброс островков по размерам — не более 3 %.

**Институт физики микроструктур
Российской академии наук, Нижний Новгород,
Россия [10, 11, 53—55]**

В работе [53] исследован рост Ge/Si самоформирующихся островков на напряженном $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слое ($0 < x < 20\%$). Исследуемые структуры выращены на подложках Si(001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии из твердотельных источников при температуре роста 700°C . Структуры с самоорганизованными наноструктурами состояли из буферного слоя Si толщиной 100 нм и слоя SiGe толщиной 10 нм ($0 < x < 20\%$), на который осаждался слой Ge с эквивалентной толщиной 3,8...12 ML. Структуры для фотолюминесцентных измерений имели покрывающий слой Si, который выращивался при 700°C . Обнаружено, что размеры и поверхностная плотность островков увеличиваются с ростом содержания Ge в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слое. Размеры островков составляли 120...150 нм, а плотность $1,6 \cdot 10^9...3,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Рост поверхностной плотности островков связывается с увеличением шероховатости поверхности после осаждения слоя SiGe. Рост размеров островков объясняется уменьшением толщины смачивающего слоя, которое вызвано дополнительной упругой энергией, накопленной в слое SiGe, и увеличением диффузии Si из слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в островки. Увеличение доли поверхности, занятой островками, приводит к боль-

шему упорядочению взаимного расположения островков.

В работе [10] представлены результаты исследований особенностей перехода пленки Ge от двумерного к трехмерному росту в различных типах гетероструктур SiGe/Si(001) с захороненными напряженными слоями. Исследуемые структуры были выращены на подложках Si(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии из твердых источников на высоковакуумной установке Riber SIVA-21. Скорости роста Ge и Si составляли 0,1 и 0,4...1 ML/с соответственно. Морфологию поверхности структур исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе "Solver PRO" НТ-МДТ в полуконтактном режиме. Критическая толщина перехода по Странскому—Крастанову определялась *in situ* методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) по изменению картины ДБЭ с "полосковой", соответствующей планарному росту, на "точечную", характерную для трехмерного роста.

В работе [10] была экспериментально исследована зависимость критической толщины перехода для пленки Ge от толщины напряженного подслоя SiGe и доли Ge в нем, а также от толщины ненапряженного слоя Si, разделяющего слои SiGe и Ge. Показано, что осаждение напряженного планарного слоя SiGe приводит к существенному уменьшению критической толщины двумерного роста Ge. Обнаружено, что влияние слоев SiGe на рост пленки Ge оказывается весьма существенным не только в случае роста непосредственно на напряженном слое SiGe, но и при наращивании его ненапряженным слоем Si до толщин около 3,5 нм.

**Институт общей физики им. А. М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия
[8, 56—61]**

Исследования массивов плотноупакованных нанокластеров Ge на поверхности Si(100) в работах [8, 56] показали, что состав ансамбля *hut*-кластеров не является однородным — есть несколько видов *hut*-кластеров, отличающихся геометрической формой и поведением в процессе образования массива. Изображения массивов кластеров Ge на поверхности Si(100), полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в работе [8], демонстрируют, что массивы островков состоят из набора морфологически различных *hut*-кластеров, важнейшими из которых являются пирамидальные (*hut*) и клиновидные (*wedge*) кластеры, представляющие собой пирамиды с квадратным и прямоугольным основанием соответственно. Оба типа кластеров имеют одинаковое отношение ширины основания к высоте, близкое к 10. Стороны основания пирамидального кластера и длина основания клиновидного кластера почти равны, а ширина основания клиновидного кластера примерно в 1,6 раз меньше, чем сторона основания пирами-

ды. Так как эти два вида кластеров имеют разное атомное строение, структурные переходы между ними невозможны. Было обнаружено также, что клиновидные кластеры доминируют в массивах, образующихся при низких температурах, а их доля растет вместе с ростом толщины осажденного германия [8].

В работах [58, 59] методами сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения и дифракции быстрых электронов определяли различия в кинетике нуклеации квантовых точек при низких ($< 600^\circ\text{C}$) и высоких ($> 600^\circ\text{C}$) температурах. Исследована динамика изменения картин дифракции быстрых электронов при формировании массивов Ge *hut*-кластеров в этих температурных режимах. Были предложены атомистические модели роста двух видов *hut*-кластеров (пирамидальных и клиновидных). Обсуждали вопросы возможности снижения температуры всех ростовых процессов и влияния температуры предварительной обработки поверхности на формирование и рост плотных массивов квантовых точек. Особое внимание уделено вопросам совместимости метода молекулярно-лучевой эпитаксии с существующей КМОП-технологией.

Другие научные группы

Интересны возможности использования квантовых точек для совершенствования современных базовых технологий. В работе [62] были рассмотрены вопросы использования структур с квантовыми точками для усовершенствования стандартной КМОП-технологии. После заравнивания самоорганизованных островков Ge тонким кремниевым покрывающим слоем использовали стандартные процессы электронно-лучевой литографии и реактивно-лучевого травления для формирования поверхностных мезоструктур. Затем селективно удаляли центр SiGe-островков, в результате чего остался сверхтонкий свободностоящий кремниевый мостик (рис. 5). Такие тонкие кремниевые мостики являются альтернативным способом создания свободных от SiGe структур "кремний поверх полостей" (SON) для современной КМОП-технологии.

В работах [3, 7, 8, 9, 12, 39, 58, 63] даны обзоры экспериментальных данных, посвященных самоорганизации и самоупорядочению квантовых точек в полупроводниковых системах GeSi/Si. Ос-

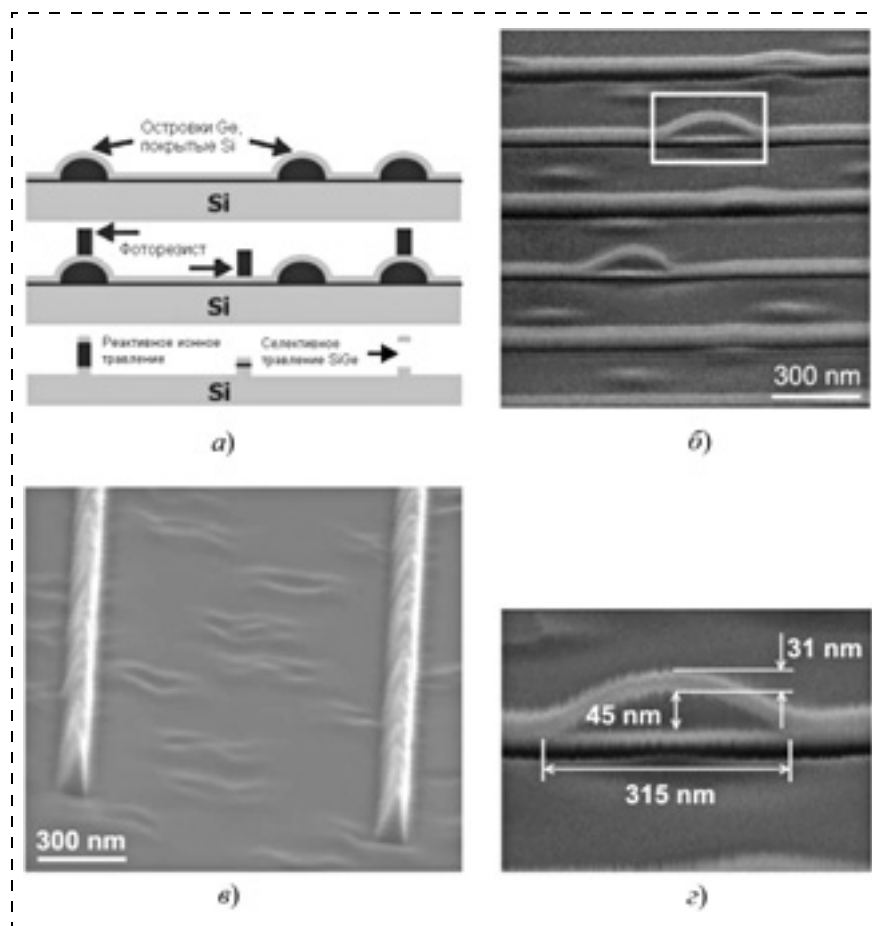


Рис. 5. Процесс создания тонких мостиков. Схематическое представление основных технологических операций (а), различные виды созданных кремниевых мостиков (б–д) [62]

новное внимание уделяется возможностям управления плотностью, размером и однородностью свойств напряженных островков как в однослойных, так и в многослойных структурах. Обсуждается влияние на вертикальное упорядочение толщины промежуточных слоев и полей напряжений, индуцированных захороненными островками.

Заключение

В последнее время активно ведутся исследования свойств полупроводниковых квантовых точек, представляющих предельный случай систем с пониженной размерностью: нульмерных систем, состоящих из массива наноразмерных атомных кластеров в полупроводниковой матрице. Преимуществом квантовых точек Ge/Si перед квантовыми точками на основе других материалов являются возможности монокристаллической интеграции структур с квантовыми точками Ge/Si с кремниевыми схемами обработки сигналов. Совместимость технологий формирования квантовых точек с существующей кремниевой технологией изготовления дискретных и многоэлементных приборов снижает потенциальную стоимость тепловизионных приборов. Интерес к квантовым точкам Ge в Si также обусловлен успехами в разработке технологии по-

Технологические параметры молекулярно-лучевой эпитаксии при выращивании структур с квантовыми точками Ge/Si, а также геометрические параметры квантовых точек

Авторы, работа	Научная группа	Материал и ориентация подложки; температура подложки, °C; число периодов	Толщина слоя Ge, нм; концентрация примеси, см ⁻³ ; состав	Скорость роста, нм/с	Толщина промежуточных слоев Si, нм; концентрация примеси, см ⁻³	Диаметр квантовых точек, нм; высота точек, нм; плотность точек, см ⁻²
Abstreiter G. [12]	Walter Schottky Institute, Munchen, Germany	Si(001); 575...825; 7...19	2,3...10,2; нет данных; 0,5 < x < 1	0,0075...0, 2	35; нет данных	70...350; 8...33; 10 ⁸ ...8 · 10 ⁹
Miesner C., [13, 14]	Walter Schottky Institute, Munchen, Germany	Si(001); 550; 10	9 · 10 ¹⁷ ...5 · 10 ¹⁸ ; нет данных	0,01	50; 4,2 · 10 ¹⁸	75; 6...7; 4,4 · 10 ⁹
Wang K. L., [46, 47]	Device Research Laboratory, University of California at Los Angeles, USA	Si(100); 600; 20...30	1; 5 · 10 ¹⁸ ; нет данных	0,1 (Si), 0,02 (Ge)	6; 5 · 10 ¹⁸	42; 4; (2...6) · 10 ⁹
Hsu B.-C., [5]	National Taiwan University, Taiwan, МЛЭ	Si; 600; 5	Нет данных; 1 · 10 ¹⁶ см ⁻³ ; нет данных	Нет данных	50; 1 · 10 ¹⁶	100; 7; 10 ¹⁰
Якимов А.И., [18]	ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия	Si(001); 500 (Si), 300 (Ge); 8	5,7; 6 · 10 ¹¹ см ⁻² ; нет данных	0,11	110; i-Si	15; 1,5; 3 · 10 ¹¹
Якимов А.И., [1, 32]	ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия	Si(001); 500; 30...36	0,5; нет данных	0,003 (Si); 0,0003 (Ge)	20; 3 · 10 ¹⁶	8; —; 1,2 · 10 ¹²
Jiang Z., [64]	Institute for Materials Research, Japan + Surface Physics Laboratory, China	Si(100); 650...750; 1	1...1,2; нет данных	0,0001	Монослой; Si-буферный слой (30 нм)	100; 24; (7...8) · 10 ⁸

лучения достаточно однородных по размерам массивов точек Ge, что важно, если рассматривать их как искусственные атомы для легирования полупроводников. Размеры квантовых точек Ge в кремниевой матрице удалось уменьшить до значений, обеспечивающих проявление эффектов размерного квантования и электрон-электронного взаимодействия вплоть до комнатной температуры.

Рассмотрены результаты изготовления структур с квантовыми точками Ge/Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии в режимах Странского—Крастанова и Фольмера—Вебера в различных научных группах.

В таблице приведены основные параметры, характеризующие технологические процессы молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского—Крастанова для различных научных групп, а также геометрические параметры созданных квантовых точек.

Список литературы

1. **Нанотехнологии** в полупроводниковой электронике // Отв. ред. А. Л. Асеев. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 368 с.
2. **Lozovoy K. A., Voitsekhovskiy A. V., Kokhanenko A. P., Satdarov V. G., Pchelyakov O. P., Nikiforov A. I.** Heterostructures with self-organized quantum dots of Ge on Si for optoelectronic devices // *Opto-Electronics Review*. 2014. V. 22, N 3. P. 6—12. DOI: 10.2478/s11772-014-0189-8.
3. **Brunner K.** Si/Ge nanostructures // *Rep. Prog. Phys.* 2002. Vol. 65, N 27. P. 27—72.
4. **Wang K. L., Cha D., Liu J., Chen C.** Ge/Si self-assembled quantum dots and their optoelectronic device applications // *Proc. of the IEEE*. 2007. Vol. 95, N 9. P. 1866—1882.

5. **Hsu B.-C., Lin C.-H., Kuo P.-S., Chang S.-T., Chen P.-S., Liu C.-W., Lu J. H., Kuan C.-H.** Novel MIS Ge-Si quantum-dot infrared photodetectors // *IEEE Electron device letters*. 2004. Vol. 25, N 8. P. 544—546.
6. **Макаров А. Г., Леденцов Н. Н., Пацульников А. Ф., Цырлин Г. Э., Егоров В. А., Устинов В. М., Захаров Н. Д., Werner P.** Исследование оптических свойств структур со сверхплотными массивами квантовых точек Ge в матрице Si // *ФТП*. 2003. Т. 37, № 2. С. 219—223.
7. **Pchelyakov O. P., Bolkhovityanov Y. B., Dyurechenski A. V., et al.** Silicon-germanium nanostructures with quantum dots: Formation mechanisms and electrical properties // *Semiconductors*. 2000. V. 34. P. 1229.
8. **Арапкина Л. В., Юрьев В. А.** Классификация hut-кластеров Ge в массивах, формируемых на поверхности Si(001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах // *Успехи физических наук*. 2010. Т. 180, № 3. С. 289—302.
9. **Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L., et al.** Growth and self-organization of SiGe nanostructures // *Physics Reports*. 2013. V. 522. P. 59—189.
10. **Drozdov Yu. N., Novikov A. V., Shaleev M. V., Yurasov D. V.** Study of the transition of the epitaxial Ge film from layer-to-layer to three-dimensional growth in heterostructures with strained SiGe sublayers // *Semiconductors*. 2010. V. 44, № 4. P. 519—524.
11. **Yurasov D. V., Drozdov Yu. N.** Critical Thickness for the Stranski—Krastanov Transition Treated with the Effect of Segregation // *Semiconductors*. 2008. V. 42, N 5. P. 563—570.
12. **Schittenhelm P., Abstreiter G., Darhuber A., et al.** Growth of self-assembled homogeneous SiGe-dots on Si(100) // *Thin Solid Films*. 1997. V. 294. P. 291—295.
13. **Miesner C., Rothing O., Brunner K., Abstreiter G.** Intravalence band current spectroscopy of self-assembled Ge dots in Si // *Applied Physics Letters*. 2000. V. 76, N 8. P. 1027—1029.
14. **Miesner C., Rothing O., Brunner K., Abstreiter G.** Mid-infrared photocurrent measurements on self-assembled Ge dots in Si // *Physica E*. 2000. V. 7. P. 146—150.

15. Wild A., Sailer J., Nutzel J., et al. Electrostatically defined quantum dots in a Si/SiGe heterostructure // *New Journal of Physics*. 2010. V. 12. P. 113019 (1–16).
16. Zabel T., Sircar N., Hauke N., et al. Laterally self-ordered silicon-germanium islands with optimized confinement properties // *Applied Physics Letters*. 2013. V. 103. P. 063105 (1–4).
17. Yakimov A. I., Markov V. A., Dvurechenskii A. V., Pchelyakov O. P. Coulomb staircase in Si/Ge structure // *Phil. Mag.* 1992. V. 65, N 4. P. 701–705.
18. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Proskuryakov Yu. Yu. Inerlevel Ge/Si quantum dot infrared photodetector // *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 89, N 10. P. 5676–5681.
19. Nenashev A. V., Dvurechenskii A. V. Spatial distribution of elastic deformations in Ge/Si structures with quantum dots // *JETP*. 2000. V. 91, N 3. P. 497–503.
20. Dvurechenskii A. V., Yakimov A. I. Type-II Ge/Si quantum dots // *Semiconductors*. 2001. V. 35, N 9. P. 1095–1105.
21. Dvurechenskii A. V., Yakimov A. I., Nenashev A. V., Zinov'eva A. F. Ge/Si quantum dots in external electric and magnetic fields // *Physics of the Solid State*. 2004. V. 461, N 1. P. 56–59.
22. Yakimov A. I., Adkins C. J., Boucher R., et al. Hopping conduction and field effect in Si modulation-doped structures with embedded Ge quantum dots // *Physical review B*. 1999. V. 59, N 19. P. 12598–42603.
23. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., et al. Long-range Coulomb interaction in arrays of self-assembled quantum dots // *Physical review B*. 2000. V. 61, N 16. P. 10868–10876.
24. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P., Nikiforov A. I. Depolarization shift of the in-plane polarized interlevel resonance in a dense array of quantum dots // *Physical review B*. 2000. V. 62, N 15. P. 9939–9942.
25. Yakimov A. I., Stepina N. P., Dvurechenskii A. V., et al. Interband absorption in charged Ge/Si type-II quantum dots // *Physical review B*. 2001. V. 63. P. 0405312 (1–6).
26. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P., et al. Spatially indirect excitons in self-assembled Ge/Si quantum dots // *Nanotechnology*. 2001. V. 12. P. 441–446.
27. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., et al. Evidence for a negative interband photoconductivity in arrays of Ge/Si type-II quantum dots // *Physical review B*. 2000. V. 62, N 24. P. 16283–16286.
28. Dvurechenskii A. V., Nenashev A. V., Yakimov A. I. Electronic structures of Ge/Si quantum dots // *Nanotechnology*. 2002. V. 13. P. 75–80.
29. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P. Formation of zero-dimensional hole states in Ge/Si heterostructures probed with capacitance spectroscopy // *Thin Solid Films*. 1998. V. 336. P. 332–335.
30. Якимов А. И., Двуреченский А. В., Никифоров А. И. Пространственное разделение электронов в гетероструктурах Ge/Si(001) с квантовыми точками // *Письма в ЖЭТФ*. 2001. Т. 73, № 10. С. 598–600.
31. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Proskuryakov Yu. Yu., et al. Normal-incidence infrared photoconductivity in Si p-i-n diode with embedded Ge self-assembled quantum dots // *Applied Physics Letters*. 1999. V. 75, N 10. P. 1413–1415.
32. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., et al. Ge/Si waveguide photodiodes with built-in layers of Ge quantum dots for fiber-optic communication lines // *Semiconductors*. 2004. V. 38, N 10. P. 1225–1229.
33. Brudnyi V. N., Grinyaev S. N., Dvurechenskii A. V. Electronic properties of silicon with ultrasmall germanium clusters // *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47, N 11. P. 2020–2024.
34. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., Nikiforov A. I. Ge/Si photodiodes and phototransistors with embedded arrays of germanium quantum dots for fiber-optic communication lines // *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47, N 1. P. 34–37.
35. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. Germanium Self-Assembled Quantum Dots in Silicon for Nano- and Optoelectronics // *J. Nano- and Optoelectron.* 2006. V. 1. P. 119.
36. Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Voitsekhovskii A. V., et al. Ge/Si nanoheterostructures with ordered Ge quantum dots for optoelectronic applications // *Russian Physics Journal*. 2011. V. 53, N 9. P. 943–948.
37. Nenashev A. V., Dvurechenskii A. V., Zinov'eva A. F. Wave function and g factor of holes in Ge/Si quantum dots // *Physical review B*. 2003. V. 67. P. 205301 (1–10).
38. Nikiforov A. I., Ul'yanov V. V., Pchelyakov O. P., et al. Growth and structure of Ge nanoislands on an atomically clean silicon oxide surface // *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46, N 1. P. 77–79.
39. Шкляев А. А., Ичикава М. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния // *Успехи физических наук*. 2008. Т. 178, № 2. С. 139–169.
40. Смагина Ж. В., Зиновьев В. А., Ненасhev А. В., Двуреченский А. В., Армбристер В. А., Тийс С. А. Самоорганизация наноструктур германия при импульсном облучении пучком низкоэнергетических ионов в процессе гетероэпитаксии структур Ge/Si(100) // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 133, № 3. С. 593–604.
41. Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., et al. Ge/Si nanoheterostructures with ordered Ge quantum dots for optoelectronic applications // *Russian Physics Journal*. 2011, N 9. P. 943–948.
42. Novikov P. L., Smagina J. V., Vlasov D. Yu., et al. Nucleation of 3D-islands on pit-patterned Si substrates // *AIP Conf. Proc.: 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (25–30 July 2010)*. 2010. V. 1399. P. 221–222.
43. Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Latyshev A. V., Aseev A. L. Ge/Si heterostructures with coherent Ge quantum dots in silicon for applications in nanoelectronics // *Semiconductor Science and Technology*. 2011. V. 26. P. 014027.
44. Nikiforov A. I., Timofeev V. A., Teyss S. A., et al. Initial stage growth of GeSi layers and Ge quantum dot formation on GeSi surface by MBE // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. P. 561–566.
45. Tong S., Liu F., Khitun A., Wang K. L. Tunable normal incidence Ge quantum dot midinfrared detectors // *Journal of Applied Physics*. 2004. V. 96, N 1. P. 773–776.
46. Liu F., Tong S., Liu J., Wang K. L. Normal-incidence mid-infrared Ge quantum-dot photodetector // *Journal of Electronic Materials*. 2004. V. 33, N 8. P. 846–852.
47. Wang K. L., Tong S., Kim H. J. Properties and application of SiGe nanodots // *Material Science in Semiconductor Processing*. 2005. V. 8. P. 389–399.
48. Liu J. L., Wu W. G., Balandin A., et al. Intersubband absorption in boron-doped multiple Ge quantum dots // *Applied Physics Letters*. 1999. V. 74, N 2. P. 185–187.
49. Jin G., Liu J. L., Wang K. L. Temperature effect on the formation of uniform self-assembled Ge dots // *Applied Physics Letters*. 2003. V. 83, N 14. P. 2847–2849.
50. Liu J. L., Wu W. G., Balandin A., et al. Observation of inter-sub-level transitions in modulation-doped Ge quantum dots // *Applied Physics Letters*. 1999. V. 75, N 12. P. 1745–1747.
51. Liu J. L., Wang K. L., Xie Q. H., Thomas S. G. The effect of plastic strain relaxation on the morphology of Ge quantum dot superlattices // *Journal of Crystal Growth*. 2005. V. 274. P. 367–371.
52. Zhao Z. M., Yoon T. S., Feng W., et al. The challenges in guided self-assembly of Ge and InAs quantum dots on Si // *Thin Solid Films*. 2006. V. 508. P. 195–199.
53. Vostokov N. V., Drozdov Yu. N., Krasil'nik Z. F., et al. Influence of a predeposited Si_{1-x}Ge_x layer on the growth of self-assembled SiGe/Si(001) islands // *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47, N 1. P. 26–29.
54. Vostokov N. V., Gusev S. A., Dolgov I. V. Elastic strain and composition of self-assembled GeSi nanoislands on Si(001) // *Semiconductors*. 2000. V. 34, N 1. P. 6–10.
55. Krasil'nik Z. F., Kudryavtsev K. E., Kachemtsev A. N., et al. Comparative analysis of radiation effects on the electroluminescence of Si and SiGe/Si(001) heterostructures with self-assembled Islands // *Semiconductors*. 2011. V. 45, N 2. P. 225–229.
56. Arapkina L. V., Yuryev V. A. Nucleation of Ge quantum dots on the Si(001) surface // *Physical Review B*. 2010. V. 82. P. 045315 (1–5).

57. **Arapkina L. V., Yuryev V. A.** An initial phase of Ge hut array formation at low temperature on Si(001) // *Journal of Applied Physics*. 2011. V. 109. P. 104319 (1–4).

58. **Yuryev V. A., Arapkina L. V.** Ge quantum dot arrays grown by ultrahigh vacuum molecular-beam epitaxy on the Si(001) surface: nucleation, morphology, and CMOS compatibility // *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6, N 1. P. 522–536.

59. **Yuryev V. A., Arapkina L. V., Storozhevykh M. S., et al.** Ge/Si(001) heterostructures with dense arrays of Ge quantum dots: morphology, defects, photo-emf spectra and terahertz conductivity // *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 7, N 1. P. 414–431.

60. **Arapkina L. V., Yuryev V. A.** Nucleation of Ge clusters at high temperatures on Ge/Si(001) wetting layer // *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 111. P. 094307 (1–7).

61. **Arapkina L. V., Yuryev V. A.** On atomic structure of Ge huts growing on the Ge/Si(001) wetting layer // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 114. P. 104304 (1–11).

62. **Schmidt O. G., Rastelli A., Kar G. S., et al.** Novel nanostructures architectures // *Physica E*. 2004. V. 25. P. 280–287.

63. **Woll A. R., Rugheimer P., Lagally M. G.** Strain engineering, self-assembly, and nanoarchitectures in thin SiGe films on Si // *Material Science and Engineering B*. 2002. V. 96. P. 94–101.

64. **Jiang Z., Zhu H., Lu F., et al.** Self-organized germanium quantum dots by molecular-beam epitaxy on Si(100) // *Thin Solid Films*. 1998. V. 321. P. 60–64.

A. V. Voitsekhovskii¹, Professor, Head of Department, e-mail: vav@elefol.tsu.ru, **N. A. Kulchitskii**², Professor, e-mail: n.kulchitskyi@gmail.com, **A. A. Melnikov**², Professor, **S. N. Nesmelov**¹, Senior Staff Scientist, **A. P. Kokhanenko**¹, Professor, **K. A. Lozovoy**¹, Post-graduate Student

¹ National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

² Moscow State Institute of Radio Engineering, Electronics and Automation (Technical University), Moscow, Russia

Creation of Structures with Ge/Si Quantum Dots by the Method of Molecular Beam Epitaxy

Technology features of creation of structures with quantum dots based on a Ge/Si system using molecular beam epitaxy in the Stranski–Krastanov and Volmer–Weber modes are considered and discussed. Results on growth of quantum dot structures in different scientific groups are represented. In recent years progress has been made in the development of technology for sufficiently uniform in size arrays dots Ge in silicon matrix, and the size of quantum dots could be reduced to values that provide the appearance of the effects of dimensional quantization and electron–electron interaction up to room temperature. Designed structures with Ge/Si quantum dots are used for the development of several promising devices of micro- and optoelectronics.

Keywords: quantum dots, molecular beam epitaxy, Stranski–Krastanov growth mode, silicon, germanium

References

1. **Nanotekhnologii v poluprovodnikovoy elektronike.** Editor: A. L. Aseev. Novosibirsk: SB RAS Publishing, 2004. 368 p.

2. **Lozovoy K. A., Voitsekhovskiy A. V., Kokhanenko A. P., Saidarov V. G., Pchelyakov O. P., Nikiforov A. I.** Heterostructures with self-organized quantum dots of Ge on Si for optoelectronic devices. *Opto-Electronics Review*. 2014. V. 22, N 3. P. 6–12. DOI: 10.2478/s11772-014-0189-8.

3. **Brunner K.** Si/Ge nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* 2002. Vol. 65, N 27. P. 27–72.

4. **Wang K. L., Cha D., Liu J., Chen C.** Ge/Si self-assembled quantum dots and their optoelectronic device applications. *Proc. of the IEEE*. 2007. Vol. 95, N 9. P. 1866–1882.

5. **Hsu B.-C., Lin C.-H., Kuo P.-S., Chang S.-T., Chen P.-S., Liu C.-W., Lu J. H., Kuan C.-H.** Novel MIS Ge-Si quantum-dot infrared photodetectors. *IEEE Electron device letters*. 2004. Vol. 25, N 8. P. 544–546.

6. **Makarov A. G., Ledentsov N. N., Tsatsulnikov A. F., Tsyrlin G. E., V. A. Egorov V. A., Ustinov V. A., Zakharov N. D., Werner P.** Issledovaniye opticheskikh svoystv struktur so sverkhplotnymi massivami kvantovykh tochek Ge v matritse Si. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2003. V. 37, N 2. P. 219–223.

7. **Pchelyakov O. P., Bolkhovityanov Y. B., Dvurechenski A. V.** et al. Silicon-germanium nanostructures with quantum dots: Formation mechanisms and electrical properties. *Semiconductors*. 2000. V. 34. P. 1229.

8. **Arapkina L. V., Yuryev V. A.** Klassifikatsiya hut-klasteroev Ge v massivakh, formiruyemykh na poverkhnosti Si(001) metodom molekulyarno-luchevoy epitaksii pri nizkikh temperaturakh. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2010. V. 180, N 3. C. 289–302.

9. **Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L., et al.** Growth and self-organization of SiGe nanostructures. *Physics Reports*. 2013. V. 522. P. 59–189.

10. **Drozdov Yu. N., Novikov A. V., Shaleev M. V., Yurasov D. V.** Study of the transition of the epitaxial Ge film from layer-to-layer to three-dimensional growth in heterostructures with strained SiGe sublayers. *Semiconductors*. 2010. V. 44, N 4. P. 519–524.

11. **Yurasov D. V., Drozdov Yu. N.** Critical Thickness for the Stranski–Krastanov Transition Treated with the Effect of Segregation. *Semiconductors*. 2008. V. 42, N 5. P. 563–570.

12. **Schittenhelm P., Abstreiter G., Darhuber A., et al.** Growth of self-assembled homogeneous SiGe-dots on Si(100). *Thin Solid Films*. 1997. V. 294. P. 291–295.

13. **Miesner C., Rothing P., Brunner K., Abstreiter G.** Intravalence band current spectroscopy of self-assembled Ge dots in Si. *Applied Physics Letters*. 2000. V. 76, N 8. P. 1027–1029.

14. **Miesner C., Rothing O., Brunner K., Abstreiter G.** Mid-infrared photocurrent measurements on self-assembled Ge dots in Si. *Physica E*. 2000. V. 7. P. 146–150.

15. **Wild A., Sailer J., Nutz J.** et al. Electrostatically defined quantum dots in a Si/SiGe heterostructure. *New Journal of Physics*. 2010. V. 12. P. 113019 (1–16).

16. **Zabel T., Sircar N., Hauke N.** et al. Laterally self-ordered silicon-germanium islands with optimized confinement properties. *Applied Physics Letters*. 2013. V. 103. P. 063105 (1–4).

17. **Yakimov A. I., Markov V. A., Dvurechenskii A. V., Pchelyakov O. P.** Coulomb staircase in Si/Ge structure. *Phil. Mag.* 1992. V. 65, N 4. P. 701–705.

18. **Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Proskuryakov Yu. Yu.** Innerlevel Ge/Si quantum dot infrared photodetector. *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 89, N 10. P. 5676–5681.

19. **Nenashev A. V., Dvurechenskii A. V.** Spatial distribution of elastic deformations in Ge/Si structures with quantum dots. *JETP*. 2000. V. 91, N 3. P. 497–503.

20. **Dvurechenskii A. V., Yakimov A. I.** Type-II Ge/Si quantum dots. *Semiconductors*. 2001. V. 35, N 9. P. 1095–1105.

21. **Dvurechenskii A. V., Yakimov A. I., Nenashev A. V., Zinov'eva A. F.** Ge/Si quantum dots in external electric and magnetic fields. *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46, N 1. P. 56–59.

22. **Yakimov A. I., Adkins C. J., Boucher R.** et al. Hopping conduction and field effect in Si modulation-doped structures with embedded Ge quantum dots. *Physical review B*. 1999. V. 59, N 19. P. 12598–12603.

23. **Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V.** et al. Long-range Coulomb interaction in arrays of self-assembled quantum dots. *Physical review B*. 2000. V. 61, N 16. P. 10868–10876.

24. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P., Nikiforov A. I. Depolarization shift of the in-plane polarized interlevel resonance in a dense array of quantum dots. *Physical review B*. 2000. V. 62, N 15. P. 9939–9942.
25. Yakimov A. I., Stepina N. P., Dvurechenskii A. V. et al. Interband absorption in charged Ge/Si type-II quantum dots. *Physical review B*. 2001. V. 63. P. 0405312 (1–6).
26. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P. et al. Spatially indirect excitons in self-assembled Ge/Si quantum dots. *Nanotechnology*. 2001. V. 12. P. 441–446.
27. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. et al. Evidence for a negative interband photoconductivity in arrays of Ge/Si type-II quantum dots. *Physical review B*. 2000. V. 62, N 24. P. 16283–16286.
28. Dvurechenskii A. V., Nenashev A. V., Yakimov A. I. Electronic structures of Ge/Si quantum dots. *Nanotechnology*. 2002. V. 13. P. 75–80.
29. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P. Formation of zero-dimensional hole states in Ge/Si heterostructures probed with capacitance spectroscopy. *Thin Solid Films*. 1998. V. 336. P. 332–335.
30. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. Prostranstvennoye razdeleniye elektronov v geterostrukturakh Ge/Si(001) s kvantovymi tochkami. *Pisma v ZhETF*. 2001. V. 73, N 10. P. 598–600.
31. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Proskuryakov Yu. Yu. et al. Normal-incidence infrared photoconductivity in Si p-i-n diode with embedded Ge self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*. 1999. V. 75, N 10. P. 1413–1415.
32. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V. et al. Ge/Si waveguide photodiodes with built-in layers of Ge quantum dots for fiber-optic communication lines. *Semiconductors*. 2004. V. 38, N 10. P. 1225–1229.
33. Brudnyi V. N., Grinyaev S. N., Dvurechenskii A. V. Electronic properties of silicon with ultrasmall germanium clusters. *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47, N 11. P. 2020–2024.
34. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., Nikiforov A. I. Ge/Si photodiodes and phototransistors with embedded arrays of germanium quantum dots for fiber-optic communication lines. *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47, N 1. P. 34–37.
35. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. Germanium Self-Assembled Quantum Dots in Silicon for Nano- and Optoelectronics. *J. Nano- and Optoelectron.* 2006. V. 1. P. 119.
36. Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Voitsekhovskii A. V. et al. Ge/Si nanoheterostructures with ordered Ge quantum dots for optoelectronic applications. *Russian Physics Journal*. 2011. V. 53, N 9. P. 943–948.
37. Nenashev A. V., Dvurechenskii A. V., Zinovieva A. F. Wave function and g factor of holes in Ge/Si quantum dots. *Physical review B*. 2003. V. 67. P. 205301 (1–10).
38. Nikiforov A. I., Ul'yanov V. V., Pchelyakov O. P. et al. Growth and structure of Ge nanoislands on an atomically clean silicon oxide surface. *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46, N 1. P. 77–79.
39. Shklyayev A. A., Ichikawa M. Predelno plotnyye massivy nanostruktur germaniya i kremniya. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2008. V. 178, N 2. P. 139–169.
40. Smagina Zh. V., Zinoviyev V. A., Nenashev A. V., et al. Samoorganizatsiya nanoostrovkov germaniya pri impulsnom obluchenii puchkom nizkoenergeticheskikh ionov v protsesse geteroepitaksii struktur Ge/Si(100). *ZhETF*. 2008. V. 133, N 3. P. 593–604.
41. Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. et al. Ge/Si nanoheterostructures with ordered Ge quantum dots for optoelectronic applications. *Russian Physics Journal*. 2011. N 9. P. 943–948.
42. Novikov P. L., Smagina J. V., Vlasov D. Yu. et al. Nucleation of 3D-islands on pit-patterned Si substrates. *AIP Conf. Proc. 30th International Conference on the Physics of Semiconductors* (25–30 July 2010). 2010. V. 1399. P. 221–222.
43. Pchelyakov O. P., Dvurechenskii A. V., Latyshev A. V., Aseev A. L. Ge/Si heterostructures with coherent Ge quantum dots in silicon for applications in nanoelectronics. *Semiconductor Science and Technology*. 2011. V. 26. P. 014027.
44. Nikiforov A. I., Tirnofeev V. A., Teys S. A., et al. Initial stage growth of GeSi layers and Ge quantum dot formation on GeSi surface by MBE. *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. P. 561–566.
45. Tong S., Liu F., Khitun A., Wang K. L. Tunable normal incidence Ge quantum dot midinfrared detectors. *Journal of Applied Physics*. 2004. V. 96, N 1. P. 773–776.
46. Liu F., Tong S., Liu J., Wang K. L. Normal-incidence mid-infrared Ge quantum-dot photodetector. *Journal of Electronic Materials*. 2004. V. 33, N 8. P. 846–852.
47. Wang K. L., Tong S., Kim H. J. Properties and application of SiGe nanodots. *Material Science in Semiconductor Processing*. 2005. V. 8. P. 389–399.
48. Liu J. L., Wu W. G., Balandin A. et al. Intersubband absorption in boron-doped multiple Ge quantum dots. *Applied Physics Letters*. 1999. V. 74, N 2. P. 185–187.
49. Jin G., Liu J. L., Wang K. L. Temperature effect on the formation of uniform self-assembled Ge dots. *Applied Physics Letters*. 2003. V. 83, N 14. P. 2847–2849.
50. Liu J. L., Wu W. G., Balandin A. et al. Observation of inter-sub-level transitions in modulation-doped Ge quantum dots. *Applied Physics Letters*. 1999. V. 75, N 12. P. 1745–1747.
51. Liu J. L., Wang K. L., Xie Q. H., Thomas S. G. The effect of plastic strain relaxation on the morphology of Ge quantum dot superlattices. *Journal of Crystal Growth*. 2005. V. 274. P. 367–371.
52. Zhao Z. M., Yoon T. S., Feng W. et al. The challenges in guided self-assembly of Ge and InAs quantum dots on Si. *Thin Solid Films*. 2006. V. 508. P. 195–199.
53. Vostokov N. V., Drozdov Yu. N., Krasil'nik Z. F. et al. Influence of a predeposited Si_{1-x}Ge_x layer on the growth of self-assembled SiGe/Si(001) islands. *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47, N 1. P. 26–29.
54. Vostokov N. V., Gusev S. A., Dolgov I. V. Elastic strain and composition of self-assembled GeSi nanoislands on Si(001). *Semiconductors*. 2000. V. 34, N 1. P. 6–10.
55. Krasil'nik Z. F., Kudryavtsev K. E., Kachemtsev A. N. et al. Comparative analysis of radiation effects on the electroluminescence of Si and SiGe/Si(001) heterostructures with self-assembled Islands. *Semiconductors*. 2011. V. 45, N 2. P. 225–229.
56. Arapkina L. V., Yuryev V. A. Nucleation of Ge quantum dots on the Si(001) surface. *Physical Review B*. 2010. V. 82. P. 045315 (1–5).
57. Arapkina L. V., Yuryev V. A. An initial phase of Ge hut array formation at low temperature on Si(001). *Journal of Applied Physics*. 2011. V. 109. P. 104319 (1–4).
58. Yuryev V. A., Arapkina L. V. Ge quantum dot arrays grown by ultrahigh vacuum molecular-beam epitaxy on the Si(001) surface: nucleation, morphology, and CMOS compatibility. *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6, N 1. P. 522–536.
59. Yuryev V. A., Arapkina L. V., Storozhevyykh M. S. et al. Ge/Si(001) heterostructures with dense arrays of Ge quantum dots: morphology, defects, photo-emf spectra and terahertz conductivity. *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 7, N 1. P. 414–431.
60. Arapkina L. V., Yuryev V. A. Nucleation of Ge clusters at high temperatures on Ge/Si(001) wetting layer. *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 111. P. 094307 (1–7).
61. Arapkina L. V., Yuryev V. A. On atomic structure of Ge huts growing on the Ge/Si(001) wetting layer. *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 114. P. 104304 (1–11).
62. Schmidt O. G., Rastelli A., Kar G. S. et al. Novel nanostructures architectures. *Physica E*. 2004. V. 25. P. 280–287.
63. Woll A. R., Rugheimer P., Lagally M. G. Strain engineering, self-assembly, and nanoarchitectures in thin SiGe films on Si. *Material Science and Engineering B*. 2002. V. 96. P. 94–101.
64. Jiang Z., Zhu H., Lu F. et al. Self-organized germanium quantum dots by molecular-beam epitaxy on Si(100). *Thin Solid Films*. 1998. V. 321. P. 60–64.

Л. С. Синев, инженер II категории,

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова",

e-mail: lenchik_inc@mail.ru,

В. Т. Рябов, канд. техн. наук, доц.,

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, e-mail: v_ryabov@mail.ru

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ КРЕМНИЯ СО СТЕКЛОМ

Поступила в редакцию 06.03.2014

Рассмотрены напряжения, возникающие в деталях из стекла и кремния после их соединения электростатическим методом из-за разницы коэффициентов теплового линейного расширения материалов. Представлено описание способа расчета напряжений в сборке в соответствии с теорией слоистых композитов. Приведены расчетные распределения коэффициентных напряжений внутри соединенных материалов разных толщин.

Ключевые слова: анодная посадка, электростатическое соединение, тепловое расширение, напряжение

Введение

Микросистемная техника является в настоящее время одним из наиболее развивающихся междисциплинарных научно-технических направлений. Стремительное развитие технологий микросистемной техники за последние годы показало огромный потенциал этой области и позволило реализовать множество элементов, которые невозможно изготовить с использованием макротехнологий.

На выходные характеристики приборов микросистемной техники заметно влияют напряжения, привнесенные использованными материалами. Такие напряжения могут вызывать изменение формы всего прибора или его отдельных элементов, а также влиять на рабочие характеристики, такие как жесткость или собственная частота. Одними из наиболее распространенных материалов микросистемной техники являются кремний и стекло.

Электростатическое соединение является одной из основных сборочных операций микросистемной техники. В данном процессе кремний соединяется со стеклом посредством приложения внешней разности потенциалов и одновременного нагрева до температур 200...450 °С [1, 2].

В результате соединения образуются коэффициентные напряжения, т. е. напряжения, возникающие вследствие разности значений коэффициентов теплового линейного расширения (КТЛР) стекла и кремния [3].

До начала нагрева стеклянная и кремниевая детали имеют одинаковые размеры, при нагреве детали расширяются неравномерно и при температуре соединения T_c имеют отличающиеся размеры. После соединения детали, охлаждаясь до рабочей температуры T_p , взаимно деформируются.

Целью данной работы является определение соотношения КТЛР стекла и кремния, обеспечивающего соединение с минимальными коэффициентными напряжениями. Нелинейная зависимость

КТЛР соединяемых деталей от температуры не позволяет минимизировать коэффициентные напряжения путем подбора материалов с близкими средними КТЛР.

Методика расчета

Истинным коэффициентом теплового линейного расширения называется отношение изменения линейного размера тела, деленного на его начальный размер, к малому изменению температуры, вызвавшему изменение размера тела [4]:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT},$$

где α — истинный коэффициент теплового расширения, $1/^\circ\text{C}$; l_0 — начальный размер тела, м; dl — изменение линейного размера тела, м; dT — малое изменение температуры, вызвавшее изменение размера тела, $^\circ\text{C}$.

Воспользуемся теорией слоистых композитов [5]. Рассмотрим соединенные детали как многослойный композиционный материал. В качестве координатной плоскости x_u примем срединную плоскость пластины, т. е. плоскость, лежащую до нагружения пластины посередине между ее верхней и нижней поверхностями. Считаем, что эта плоскость не меняет своего положения в процессе нагружения. Положительным направлением оси z будем считать направление вниз. Пластина состоит из произвольного числа слоев, соединенных друг с другом. Для каждого слоя справедлив закон Гука. Предполагаем, что слои не оказывают сдавливающего воздействия один на другой. Толщину пластины считаем неизменной. Используем допущения, что нагрев пластины равномерен, что длина и ширина пластины значительно превышают ее толщину. Изменение жесткости рассматриваемых материалов считаем незначительным. Влияние краевых эффектов и разницы в коэффици-

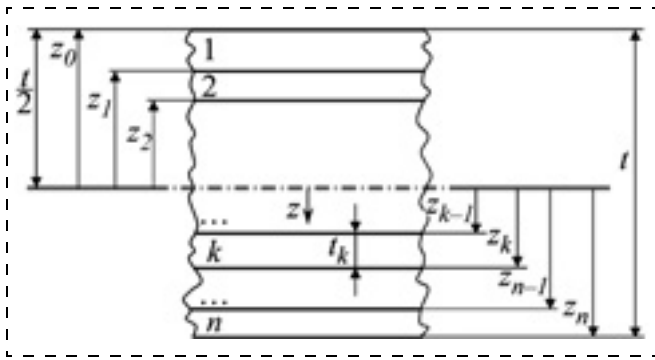


Рис. 1. Иллюстрация модели слоистого композита

ентах теплопроводности материалов исключаем из рассмотрения. Также не учитываем изменение свойств стекла, связанное с переносом ионов в результате проведения процесса электростатического соединения [6]. Положительными напряжениями считаем напряжения растяжения в материале.

На рис. 1 представлена иллюстрация применяемой модели слоистого композита. В этой модели t — толщина многослойной пластины; 1, 2, ..., k , ..., n — номер слоя.

Упругие свойства каждого слоя могут быть представлены с помощью матриц коэффициентов жесткости

$$C_{Si} = \begin{pmatrix} 167,4 & 65,2 & 65,2 & 0 & 0 & 0 \\ 65,2 & 167,4 & 65,2 & 0 & 0 & 0 \\ 65,2 & 65,2 & 167,4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 79,6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 79,6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 79,6 \end{pmatrix},$$

$$C_g = \begin{pmatrix} 74,6 & 16,8 & 16,8 & 0 & 0 & 0 \\ 16,8 & 74,6 & 16,8 & 0 & 0 & 0 \\ 16,8 & 16,8 & 74,6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 28,9 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 28,9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 28,9 \end{pmatrix},$$

где C_{Si} , C_g — матрицы коэффициентов жесткости кремния ориентации (100) (в ГПа) [7] и стекла ЛК-5 (в ГПа) [8, 9].

Уравнение для напряжений в каждом слое при механическом и тепловом нагружении имеет вид

$$\sigma = Q(\epsilon - \epsilon^T), \quad (1)$$

$$\epsilon^T = \int_{T_c}^{T_p} \alpha(T) dT,$$

$$\epsilon = \epsilon^0 + z\kappa,$$

где σ — вектор напряжений, Па; Q — преобразованная матрица жесткости каждого слоя, Па; ϵ — вектор индуцированных деформаций (растяже-

ния), вызванных механической нагрузкой; ϵ^T — вектор индуцированных деформаций (растяжения), вызванных тепловой нагрузкой; T_c — температура соединения, °C; T_p — рабочая температура, °C; ϵ^0 — относительное удлинение срединной поверхности многослойной композитной пластины (по осям); κ — радиус кривизны срединной поверхности многослойной композитной пластины (по осям), 1/м; z — расстояние, измеряемое от срединной поверхности, м. Матрицы Q получены из матриц жесткости в соответствии с формулами поворота системы координат [10] так, чтобы они отражали упругие свойства слоев в принятых нами направлениях координатных осей.

Поскольку мы приняли допущение, что размеры пластины много больше ее толщины, то далее будем рассматривать напряженное состояние многослойной пластины как плоское напряженное состояние [10]. Таким образом, векторы и матрицы в уравнениях будут представлены в сокращенной форме за счет отбрасывания незадействованных компонент (сокращения до размера 3×3).

Учитывая вышесказанное, уравнение (1) может быть записано в матричном представлении следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{16} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{26} \\ Q_{16} & Q_{26} & Q_{66} \end{pmatrix} \left(\begin{pmatrix} \epsilon_x^0 \\ \epsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{pmatrix} + z \begin{pmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \epsilon_x^T \\ \epsilon_y^T \\ \gamma_{xy}^T \end{pmatrix} \right),$$

где σ_x , σ_y , τ_{xy} — элементы вектора напряжений, Па; Q_{ij} — элементы преобразованной матрицы жесткости каждого слоя, Па; ϵ_x^0 , ϵ_y^0 , γ_{xy}^0 — элементы вектора относительного удлинения срединной поверхности многослойной композитной пластины; κ_x , κ_y , κ_{xy} — элементы векторного представления радиуса кривизны срединной поверхности многослойной композитной пластины, 1/м; ϵ_x^T , ϵ_y^T , γ_{xy}^T — элементы вектора индуцированных деформаций, вызванных тепловой нагрузкой.

Результирующие силы и моменты (обобщенные силовые факторы), воздействующие на пластину, определяются посредством интегрирования уравнения (1) по всей толщине пластины:

$$N = \int_t \sigma dz, \quad M = \int_t \sigma z dz,$$

где t — толщина многослойной пластины, м; N — результирующая нагрузка, отнесенная к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности [11], Н/м; M — результирующий момент, отнесенный к единице длины ли-

ний, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н.

В рассматриваемом случае, когда жесткость каждого слоя $\mathbf{Q}$ неизменна по толщине слоя, можно записать:

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^N (Q_{ij})_k (z_k - z_{k-1});$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (Q_{ij})_k (z_k^2 - z_{k-1}^2);$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^N (Q_{ij})_k (z_k^3 - z_{k-1}^3),$$

где A_{ij} — элементы матрицы жесткости при растяжении (мембранной жесткости) [5, 11], Н/м; B_{ij} — элементы матрицы жесткости изгиб-растяжение (смешанной жесткости), Н; D_{ij} — элементы матрицы жесткости при изгибе (изгибной жесткости), Н·м; z_k — расстояние до текущего слоя, измеряемое от срединной поверхности (см. рис. 1).

Тогда взаимосвязь нагрузок и деформаций может быть представлена в уравнениях в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} N_x^T \\ N_y^T \\ N_{xy}^T \end{pmatrix}; \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} M_x^T \\ M_y^T \\ M_{xy}^T \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где N_{ij} — элементы вектора результирующей нагрузки, отнесенной к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н/м; M_{ij} — элементы вектора результирующего момента, отнесенного к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н; N_{ij}^T — элементы векторной записи усилия, вызванного тепловым воздействием, отнесенного к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н/м;

M_{ij}^T — элементы векторной записи момента силы, вызванного тепловым воздействием, отнесенного к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н.

Силы и моменты, вызванные тепловым воздействием, определяются следующими уравнениями:

$$\mathbf{N}^T = \int_t \mathbf{Q} \boldsymbol{\varepsilon}^T dz, \quad (4)$$

$$\mathbf{M}^T = \int_t \mathbf{Q} \boldsymbol{\varepsilon}^T z dz, \quad (5)$$

где $\mathbf{N}^T$ — усилие, вызванное тепловым воздействием, отнесенное к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н/м; $\mathbf{M}^T$ — момент силы, вызванный тепловым воздействием, отнесенный к единице длины линий, ограничивающих элемент рассматриваемой поверхности, Н.

В рассматриваемом нами случае внешнее механическое нагружение отсутствует, поэтому уравнения (2), (3) можно переписать следующим образом:

$$\begin{pmatrix} N_x^T \\ N_y^T \\ N_{xy}^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \varepsilon_x \\ 0 \\ \varepsilon_y \\ 0 \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} M_x^T \\ M_y^T \\ M_{xy}^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \varepsilon_x \\ 0 \\ \varepsilon_y \\ 0 \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix}.$$

Преобразуем эту систему уравнений:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^0 = (\mathbf{A}^{-1} + (\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})(\mathbf{D} - \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})^{-1}(\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}))\mathbf{N}^T -$$

$$- (\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})(\mathbf{D} - \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})^{-1}\mathbf{M}^T, \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\kappa} = -(\mathbf{D} - \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})^{-1}(\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1})\mathbf{N}^T +$$

$$+ (\mathbf{D} - \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})^{-1}\mathbf{M}^T, \quad (7)$$

где $\mathbf{A}$ — матрица жесткости при растяжении (мембранная жесткость) [5, 11], Н/м; $\mathbf{B}$ — матрица жесткости изгиб-растяжение (смешанная жесткость), Н; $\mathbf{D}$ — матрица жесткости при изгибе (изгибная жесткость), Н·м.

Зависимости для определения коэффициентов напряжений в любой плоскости внутри рассматриваемой сборки параллельной срединной

поверхности получаются подстановкой уравнений (4)–(7) в уравнение (1). Причем, зная расположение главных осей кремния, преобразуя значения элементов матриц жесткости в элементы матрицы Q в соответствии с формулами поворота системы координат [10], можно определять напряжения в любых направлениях.

Примеры применения

Исходя из данных о КТЛР применяемых стекла и кремния на основании вышеописанной последовательности расчетов можно определить значения коэффициентных напряжений при рабочей температуре T_p в деталях, соединенных при температуре T_c . Проведя предварительный расчет, можно спланировать процесс соединения, обеспечивающий минимальные коэффициентные напряжения или же выдерживающий их в определенных пределах. Также, зная температуру, при которой провели соединение деталей, можно оценить характер изменения коэффициентных напряжений в рабочем диапазоне температур получаемого изделия. В связи со сложностью описанной методики расчета рекомендуется проводить его с помощью ЭВМ.

Экспериментально полученная зависимость КТЛР кремния приведена в литературе [12]. Расчет зависимости КТЛР для стекол был проведен на основании данных, указанных производителями, исходя из предположения, что температурный ход значения коэффициента в области "нормального" состояния стекол, от -120°C до температуры нижней границы зоны отжига, практически выражается линейным уравнением [4]. Для стекла ЛК5 [9]: модуль Юнга — $68,45 \text{ ГПа}$, КТЛР в диапазоне от -60 до $+20^\circ\text{C}$ составляет $33 \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, КТЛР в диапазоне $20...120^\circ\text{C}$ равен $35 \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

На рис. 2 представлены графики распределения коэффициентных напряжений в сборке при рабочей температуре 20°C (температура соединения 440°C), рассчитанные по двухслойной модели кремний — стекло,

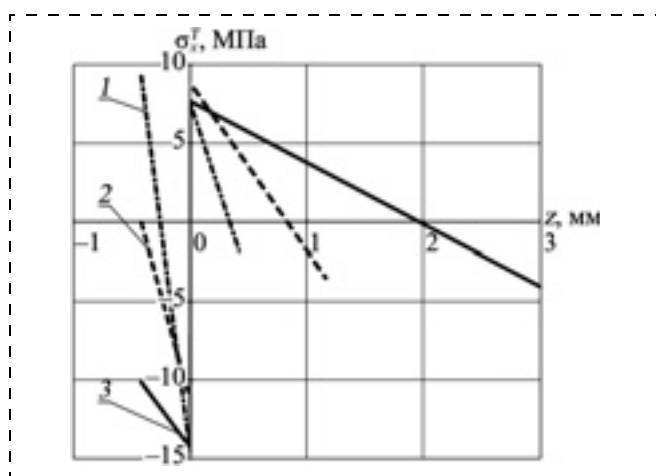


Рис. 2. Графики распределения коэффициентных напряжений в сборке при рабочей температуре 20°C (температура соединения 440°C), рассчитанные по двухслойной модели кремний — стекло, для случаев разных толщин стеклянного слоя

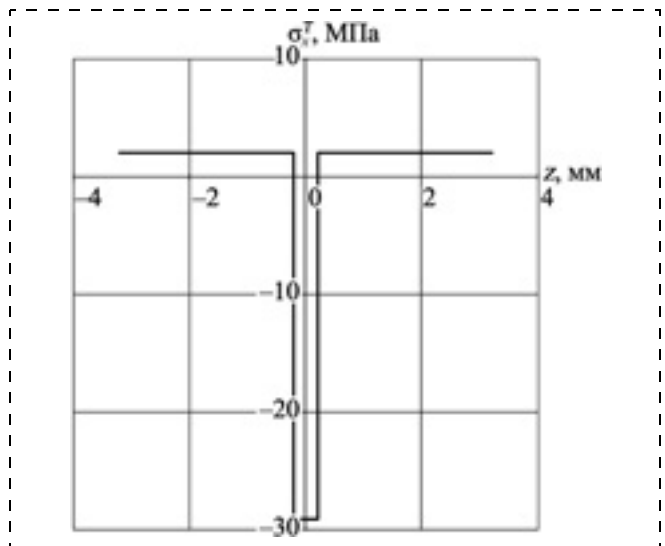


Рис. 3. График распределения коэффициентных напряжений в сборке при рабочей температуре 20°C (температура соединения 450°C), рассчитанный по трехслойной модели стекло — кремний — стекло

рабочей температуре 20°C (температура соединения 440°C), рассчитанные по двухслойной модели кремний—стекло, для случаев разных толщин стеклянного слоя. Марка стекла, использованная в расчете, — ЛК-5. За плоскость отсчета координаты по оси z взята плоскость соединения кремния со стеклом. Обозначения графиков: 1 — толщина пластин кремния и стекла равны $0,42 \text{ мм}$; 2 — толщина пластины кремния равна $0,42 \text{ мм}$, толщина пластины стекла равна $1,29 \text{ мм}$; 3 — толщина пластины кремния равна $0,42 \text{ мм}$, толщина пластины стекла равна 3 мм . Показательно, что напряжения как в кремнии, так и в стекле могут менять свой знак на протяжении толщины материала. Также из данной иллюстрации можно сделать вывод что, варьируя толщину стекла, можно получить нулевые напряжения на некоторой глубине кремния или же иметь на этой глубине предсказуемые значения напряжения.

На рис. 3 представлен график распределения коэффициентных напряжений в сборке при рабочей температуре 20°C (температура соединения 450°C), рассчитанный по трехслойной модели стекло—кремний—стекло. Марка стекла, использованная в расчете, — ЛК-5. За плоскость отсчета координаты по оси z взята срединная плоскость пластины кремния. Толщина пластины кремния равна $0,42 \text{ мм}$, толщина пластин стекла равна 3 мм . Следует отметить, что в таких симметричных структурах, как, например, стекло—кремний—стекло, согласно рассматриваемой модели коэффициентные напряжения постоянны по толщине слоев. Причиной тому являются допущения применяемой модели расчета.

На рис. 4 представлены графики напряжений на свободной поверхности кремния при рабочей тем-

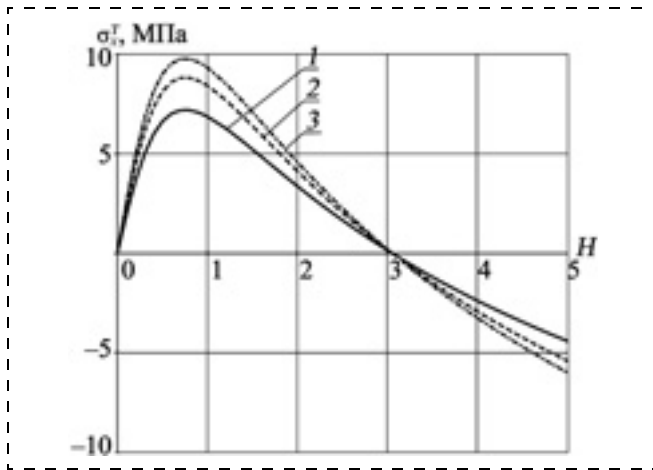


Рис. 4. Напряжения на свободной поверхности кремния при рабочей температуре 20 °С в зависимости от соотношения толщин стекла и кремния, рассчитанные по двухслойной модели кремний—стекло:

1 — температура соединения 300 °С; 2 — температура соединения 400 °С; 3 — температура соединения 450 °С

пературе 20 °С в зависимости от отношения H толщины стекла к толщине кремния, рассчитанные по двухслойной модели кремний—стекло. Марка стекла, использованная в расчете, — ЛК-5. За плоскость отсчета координаты по оси z взята срединная плоскость пластины кремния. Толщина пластины кремния, взятая в расчетах, составляет 0,42 мм. Можно сделать вывод, что существует такое соотношение толщин стекла и кремния, при котором на поверхности кремния будут отсутствовать коэффициентные напряжения независимо от температуры, при которой было проведено соединение. Расчетным путем установлено, что это соотношение составляет 3,05 для соединений стекла ЛК-5 и кремния.

Экспериментальные результаты

Были проведены эксперименты по соединению пластин кремния и стекла. Использовали пластины кремния КЭС диаметром 60 мм ориентации {100} с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и прямоугольные пластины стекла ЛК-5 размерами 30 × 50 × 4,5 мм. Соединения были проведены при температуре 330...350 °С. Затем были измерены напряжения в стекле методом поляризационно-оптического измерения разности хода лучей, возникающей при прохождении через напряженное стекло линейно поляризованного света и пропорциональной действующим напряжениям в стекле. Метод основан на явлении двулучепреломления [13], которое наблюдается в напряженном стекле при прохождении через него луча линейно поляризованного света, и заключается в разложении луча на два — обыкновенный и необыкновенный, каждый из которых распространяется со своей скоростью. Вследствие этого данные лучи имеют при выходе из напряженного стекла разность хода.

Измерения величины двулучепреломления в стекле проводили в соответствии с ГОСТ 3519—91 на полярископе-поляриметре ПКС-250.

В соединениях стекло—кремний наблюдалась смена знака напряжений в стекле от растягивающих к сжимающим по мере удаления от границы соединения, что хорошо соотносится с расчетными результатами, приведенными на рис. 2. После соединения стекло—кремний—стекло напряжения в стекле по мере удаления от плоскости соединения не изменялись, что можно считать качественной проверкой результатов моделирования, приведенных на рис. 3.

Заключение

В рамках данной работы рассмотрен способ расчета напряжений в сборках пластин стекла и кремния, соединенных методом электростатического соединения, проводимый в соответствии с теорией слоистых композитов. Выполнены расчеты для некоторых случаев соотношений толщин и температур проведения процесса. Показано, что для симметричных структур напряжения по толщине соединяемых пластин не изменяются. Также сделан вывод о существовании такого соотношения толщин пластин стекла и кремния, при котором на поверхности кремния будут отсутствовать коэффициентные напряжения, независимо от температуры, при которой было проведено соединение.

Список литературы

1. Wallis G., Pomerantz D. I. Field Assisted Glass-Metal Sealing // Journal of Applied Physics. 1969. Vol. 40, N. 10. P. 3946—3949.
2. Wei J., Xie H., Nai M. L. et al. Low temperature wafer anodic bonding // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2003. V. 13, N. 2. P. 217—222.
3. ОСТ 11 0041—85. Стекло электровакуумное. Термины и определения. Введ. 1986-01-01. 1985. 42 с.
4. Мазурин О. В., Тотеш А. С., Стрельщина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекла. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1969. 216 с.
5. Кристенсен Р. Введение в механику композитов: Пер. с англ. А. И. Бейля и Н. П. Жмудя / Под ред. Ю. М. Тарнопольского. М.: Мир, 1982. 336 с.
6. Cozma A., Puers B. Characterization of the electrostatic bonding of silicon and Pyrex glass // Journal of Micromechanics and Microengineering. 1995. N. 5. P. 98—102.
7. Bao M. Analysis and Design Principles of MEMS Devices. Amsterdam: Elsevier, 2005. 327 p.
8. Феодосьев В. И. Сопротивление материалов: учеб. для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1999. 592 с.
9. LK5 glass type // Лыткаринский завод оптического стекла. Дата обновления: 07.07.2005. Систем. требования: Acrobat. URL: http://lzos.ru/glass_pdf/LK5.pdf (дата обращения: 09.10.2007).
10. Алфутов Н. А., Зиновьев П. А., Попов Б. Г. Расчет многослойных пластин и оболочек из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1984. 264 с.
11. Васильев В. В. Механика конструкций из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1988. 272 с.
12. Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K // International Journal of Thermophysics. 2004. V. 25, N. 1. P. 221—236.
13. Стекло. Справочник / Под ред. Н. М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1973. 487 с.

L. S. Sinev, Engineer,
Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Automatics",
V. T. Ryabov, Associate Professor,
Bauman Moscow State Technical University

Coefficient of Thermal Expansion Mismatch Induced Stress Calculation for Field Assisted Bonding of Silicon to Glass

The residual stress induced in assembly is a common concern in electronic packaging. The mismatch in coefficient of thermal expansion between borosilicate glass and silicon, upon temperature variation, generates an internal stress state. This affects important characteristics of microelectromechanical devices or constituent elements. Such as self frequency or stiffness. Stresses caused by thermal expansion coefficients mismatch of anodically bonded glass and silicon samples are studied in this paper. Stress calculation based on lamination theory is presented. Usage examples of such calculations are described. For bonded silicon and LK-5 glass several results of calculations are presented. Stress distribution in bonded silicon and glass of several thicknesses is evaluated. Stress distribution in bonded glass-silicon-glass structure is evaluated. Bonded silicon surface stress dependence of glass to silicon wafer thickness ratio is evaluated. Experimental study of thermal mismatch stress in glass based on birefringence phenomenon was conducted. It's results are presented in this paper.

Keywords: anodic bonding, field assisted bonding, thermal expansion, stress

References

1. Wallis G., Pomerantz D. I. Field Assisted Glass-Metal Sealing. *Journal of Applied Physics*. 1969. V. 40, N. 10. P. 3946–3949.
2. Wei J., Xie H., Nai M. L. et al. Low temperature wafer anodic bonding. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2003. V. 13, N. 2. P. 217–222.
3. OST 11 0041–85. *Steklo elektrovakuumnoe. Terminy i opredeleniya*. Pub. 1986-01-01. 1985. 42 p.
4. Mazurin O. V., Totesh A. S., Strel'tsina M. V., Shvajakko-Shvajkovskaja T. P. *Teplovoe rasshirenie stekla*. L.: Nauka, 1969. 216 p.
5. Kristensen R. *Vvedenie v mehaniku kompozitov*: Translated by A. I. Bejlja and N. P. Zhmudja. Editor Ju. M. Tarnopol'skij. M.: Mir, 1982. 336 p.
6. Cozma A., Puers B. Characterization of the electrostatic bonding of silicon and Pyrex glass. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1995. N. 5. P. 98–102.

7. Bao M. *Analysis and Design Principles of MEMS De-vices*. Elsevier, 2005. 327 p.
8. Feodos'ev V. I. *Soprotivlenie materialov*: Ucheb. dlja vuzov. M.: Izd-vo MGTU im. N. E. Baumana, 1999. 592 p.
9. LK5 glass type. *Lytcarinskij zavod opticheskogo stekla*. Data obnovenija: 07.07.2005. Sys. requirements: Acrobat. URL: http://lzos.ru/glass_pdf/LK5.pdf (data obrashhenija: 09.10.2007).
10. Alfutov N. A., Zinov'ev P. A., Popov B. G. *Raschet mnogoslojnyh plastin i obolochek iz kompozitsionnyh materialov*. M.: Mashinostroenie, 1984. 264 p.
11. Vasil'ev V. V. *Mehanika konstruksij iz kompozitsionnyh materialov*. M.: Mashinostroenie, 1988. 272 p.
12. Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K. *International Journal of Thermophysics*. 2004. V. 25, N. 1. P. 221–236.
13. *Steklo*. Spravochnik / Pod red. N. M. Pavlushkina. M.: Strojizdat, 1973. 487 p.

УДК 621.793.3 + 539.217.232

В. Ю. Васильев, д-р хим. наук, профессор Новосибирского государственного технического университета, Общество с ограниченной ответственностью "РАМИТ", г. Новосибирск,
e-mail: vladislavvasilyev@gmail.com

ТРЕНДЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Поступила в редакцию 06.03.2014

Выполнен анализ основных трендов развития методов химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) применительно к тонкопленочным материалам, используемым в технологии интегральных микросхем. Выделены и проанализированы тренды развития методов ХОГФ для их использования в технологиях микросистемной техники.

Ключевые слова: прецизионные технологии, тонкие пленки, химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ), тренды развития для нано- и микросистемной техники

Неорганические тонкие пленки (ТП) поликристаллического кремния, нитрида кремния, диоксида кремния, силикатных стекол, проводящих материалов и металлов исторически первыми на-

шли применение в технологиях интегральных микросхем (ИМС). Для создания неорганических ТП на поверхности твердых тел ведущее место занимают методы химического осаждения из газовой

фазы (ХОГФ, по зарубежной терминологии — chemical vapor deposition, CVD). Данный метод аппаратурно относительно прост и безопасен, технологичен и способен обеспечивать высокое качество ТП, получаемых в оптимизированных процессах ХОГФ.

Отличием процессов ХОГФ от других технологических процессов производства ИМС является то, что ТП синтезируются в результате осуществления химических реакций синтеза непосредственно в ходе технологических циклов изготовления ИМС. Это накладывает особые требования к решению совокупности вопросов получения высококачественных ТП. Быстрое развитие технологий ИМС на рубеже столетий сопровождалось интенсивным развитием оборудования, материалов и процессов ХОГФ ТП с заданной совокупностью свойств и их внедрением в производство ИМС. Всесторонний обзор процессов ХОГФ для технологии ИМС с проектно-технологическими нормами 0,18—0,35 мкм выполнен в работах автора [1—5].

Эти же неорганические ТП являются наиболее востребованными материалами для построения технологических маршрутов изготовления изделий микросистемной техники, а также нанотехнологических устройств (далее, НМСТ). Для задач технологий ИМС методы получения и технологии ТП традиционно развиваются опережающими темпами. Благодаря этому на основе обобщений накопленного экспериментального материала можно создать надежную методологическую основу для понимания основных трендов развития и достижений методов ХОГФ ТП и количественной характеристики процессов ХОГФ. Наличие такой методологии позволит помочь в решении задач современных технологий НМСТ, в том числе путем правильной постановки экспериментальной работы для получения нужных результатов исследований при снижении материальных и временных затрат.

Цель настоящего обзора заключается в попытке систематизации информации в области ХОГФ ТП и выделении трендов развития методов получения неорганических ТП, отдельных этапов развития методов ХОГФ ТП, а также проблем, задач и решений на этих этапах. Обобщенная диаграмма основных трендов развития методов ХОГФ, составленная на основании обобщений [1—11] применительно к технологиям ИМС, показана на рис. 1. Она включает всю совокупность основных вопросов ХОГФ для применения в ИМС, рассматриваемых в литературе в течение многих лет, и дает количественные характеристики, связывающие конкретные "приборные" требования технологии ИМС с "химическими" характеристиками процессов ХОГФ ТП. Основой для настоящего обобщения явились работы автора в области ХОГФ ТП [6—12].

Диаграмма основных трендов развития методов ХОГФ ТП

На диаграмме рис. 1 по нижней оси x длительностью 50 лет отложено время от 1970-х годов прошлого столетия, когда началось интенсивное исследование возможностей методов ХОГФ для технологий ИМС, до 2020 года. Ниже оси x в табличном виде показаны изменения основных требований технологии ИМС для процессов ХОГФ. Учитывались изменения сложности структур, размеры подложек, основные типы и производительность реакторов, однородность толщины ТП.

По левой оси y в логарифмическом масштабе отложено изменение характеристических размеров ИМС в виде "макро → микро → нано" с примерным указанием порядков численных значений размеров. Штриховая линия показывает примерную динамику изменения характеристических размеров ИМС в соответствии с известным законом Мура.

По верхней оси x и по правой оси y стрелками показаны тренды изменения основных характеристик процессов ХОГФ. Вверху — изменения основных параметров процессов ХОГФ (снижение температуры и давления процессов ХОГФ), справа — изменения подходов к применяемым химическим реакциям (от использования высокоскоростных "газофазных" к применению низкоскоростных "гетерогенных").

На диаграмме блочными стрелками показаны выделенные автором пять принципиальных этапов развития методов ХОГФ для ИМС в ходе исторического изменения размеров элементов ИМС. Начало стрелок по шкале времени соответствует началу этапа. Внутри стрелок кратко сформулированы цели и основные задачи/направления исследований процессов ХОГФ. Этапы соответствуют следующим уровням:

— "макро" (характеризовались собственно процессы ХОГФ в целом);

— "микро" (совершенствование методов ХОГФ под изменение задач ИМС). На этом уровне выделено три самостоятельных этапа, соответствующих возникающим по ходу развития ИМС задачам для технологии ИМС и вызвавших серьезные изменения в развитии процессов ХОГФ ТП;

— "нано" (прогнозы развития методов ХОГФ для НМСТ).

Блочные стрелки каждого этапа указывают на эллипсы с основными количественными результатами исследований. Ниже охарактеризованы все пять выделенных исторических этапов.

Характеристика этапов развития методов ХОГФ ТП для ИМС

Этап 1 (уровень "макро", объект — "подложка"). С начала этапа его можно охарактеризовать как научный, поисковый. В литературе того времени

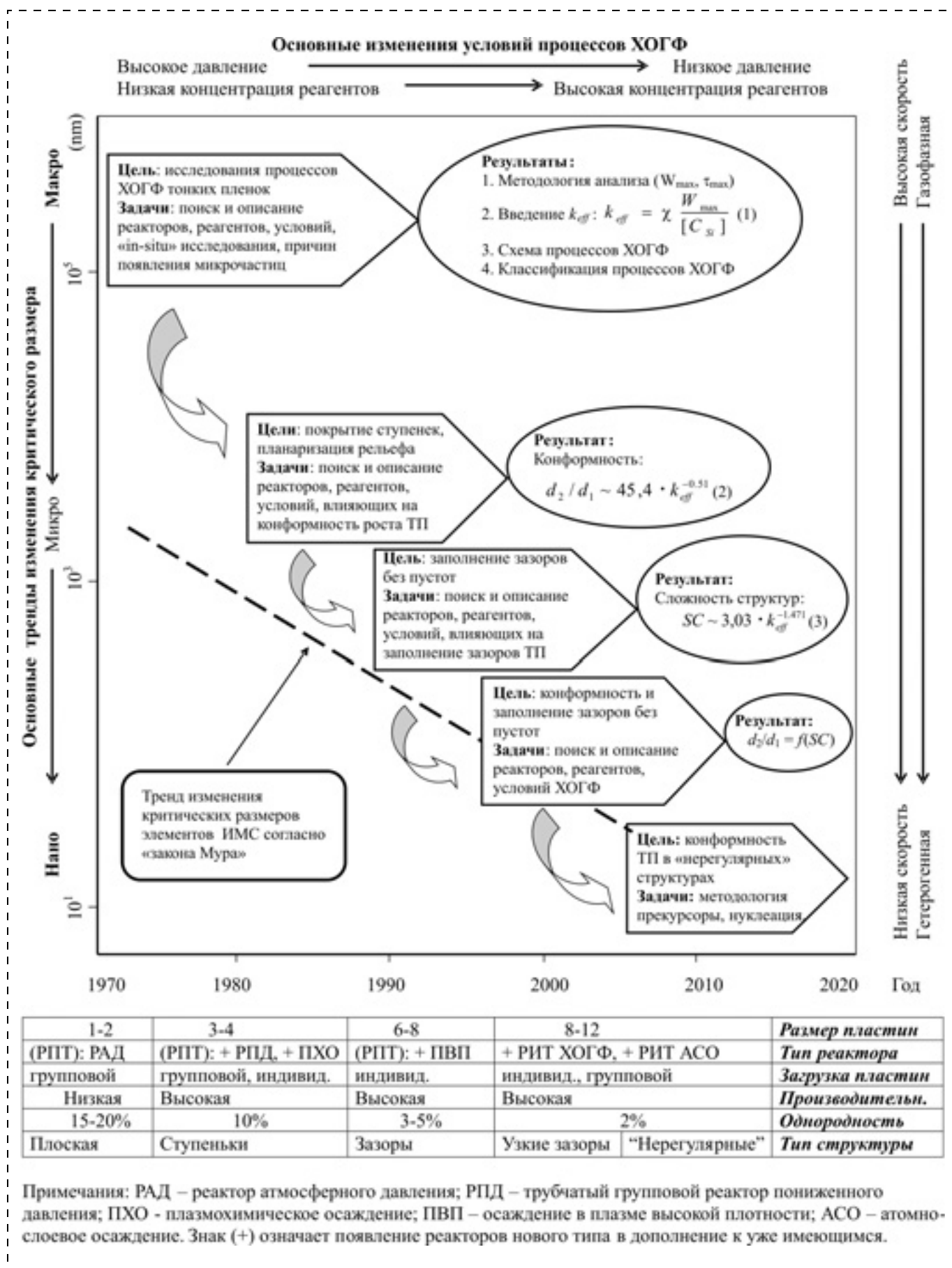


Рис. 1. Диаграмма основных трендов развития процессов ХОГФ для технологий ИМС

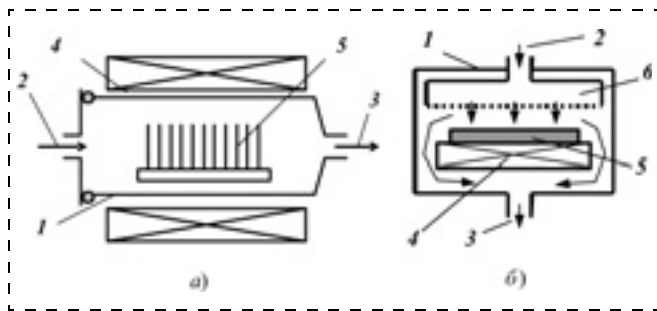


Рис. 2. Упрощенные схемы группового (а) и индивидуального (б) реакторов для ХОГФ:

1 — реактор; 2 — подача реагентов; 3 — удаление продуктов реакции; 4 — нагреватель; 5 — подложка; 6 — душевая газораспределительная система

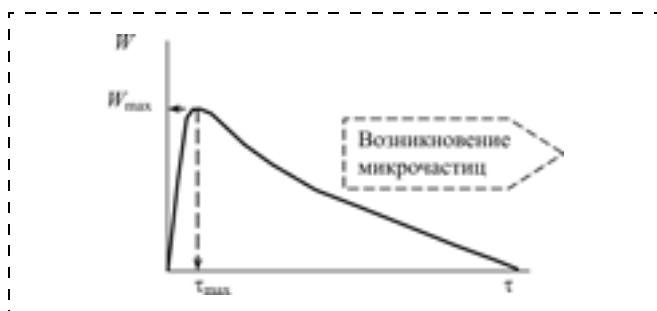


Рис. 3. Обобщенная кинетическая кривая роста ТП при ХОГФ с указанием основных кинетических параметров в максимуме и области микрочастиц

описано многообразие типов реакторов и размеров/количества исследуемых в них образцов, зачастую имеющих различный тип поверхности; изложены результаты исследования ХОГФ ТП с участием разнообразных исходных химических компонентов и условий синтеза; описаны попытки исследований процессов ХОГФ с использованием различных методов "in-situ" исследований газовой фазы, в том числе концентраций компонентов и продуктов реакций в виде микрочастиц и т. д. В связи с многообразием информации автор как одну из главных задач проведения анализа методов ХОГФ сформулировал поиск общих, по возможности количественных, закономерностей процессов ХОГФ. По совокупности основным направлением анализа были выбраны кинетические характеристики процессов ХОГФ, которые ранее были недостаточно систематизированы в литературе.

Многообразие типов реакторов для ХОГФ ТП оказалось возможным свести к двум принципиально важным типам: реакторам группового и индивидуального типа (рис. 2, а, б). При этом с точки зрения способа подачи реагентов они могут быть либо реакторами проточного типа (РПТ) с непрерывной подачей реагентов к нагретому образцу, либо реакторами импульсного типа (РИТ) с кратковременной (импульсной) последовательной по-

дачей исходных реагентов к нагретому образцу. С точки зрения построения оборудования РИТ практически не отличаются от РПТ, за исключением использования более надежных быстродействующих газовых клапанов, выдерживающих сотни тысяч переключений. Практически все кинетические результаты по ХОГФ ТП, накопленные с начала 1970-х годов прошлого столетия, получены в РПТ, преимущественно для реакторов, показанных на рис. 2, а, б. РИТ начали интенсивно исследовать и использовать в начале настоящего столетия.

Анализ совокупности кинетических данных по росту разных ТП на основе кремния в РПТ при различных исходных параметрах процессов (температуре, давлению, концентрациям компонентов, скоростям движения газовых потоков и т. д.) позволил выявить важнейшую общую закономерность: скорость осаждения ТП от так называемого времени пребывания τ [с] газовой смеси в реакторе (определяется путем деления координаты пластин в реакторе на скорость газового потока) имеет куполообразный характер, проходя через максимум (рис. 3). Время максимума зависит от используемых компонентов реакции и условий ХОГФ ТП. Важнейшим выводом исследований кинетики реакций осаждения, выполненных в 1970—1980-х годах прошлого столетия в Институте физики полупроводников СОАН СССР (см. обзор [8]), оказался вывод о реализации при ХОГФ ТП в реакторах проточного типа условий так называемого реактора идеального вытеснения. Этот вывод позволил применять параметр τ как эквивалент параметру "время реакции" в так называемых закрытых химических системах и использовать для описания ХОГФ ТП в РПТ универсальный математический аппарат, развитый для таких систем [13]. Общий для всех типов РПТ вид кинетических кривых (см. рис. 3) и преимущественная реализация процессов ХОГФ в области максимума кинетических кривых для повышения выхода реакций позволил ввести основные простейшие численные характеристики процессов ХОГФ, которые могут быть экспериментально получены при исследованиях в любом типе РПТ: скорость осаждения в максимуме $W_{\max}$ и время максимума $\tau_{\max}$. При этом значения $W_{\max}$ позволяют оценивать значение введенного автором параметра "эффективная константа скорости процесса ХОГФ" (k_{eff}), см. выражение (1) на рис. 1, где χ — коэффициент пропорциональности. Для этого принимаются во внимание данные о первом порядке по кремниевому компоненту $[C_{\text{Si}}]$ большинства процессов ХОГФ обсуждаемых ТП и "псевдонулевым" порядком по вторым компонентам в силу их значительных избытков. Кривая на рис. 3 также показывает зону появления микрочастиц как результата побочных реакций в газовой фазе при ХОГФ. Простая методология оценок значений k_{eff} дала воз-

возможность сравнения различных процессов ХОГФ ТП независимо от типа использованного РПТ. Сравнение значений τ , в свою очередь, позволило судить о скорости протекания реакций и склонности некоторых процессов ХОГФ к образованию микрочастиц, что требует особенных подходов к их оптимизации.

Отдельная группа кинетических исследований тех же ТП была выполнена для так называемых трубчатых реакторов пониженного давления с горячими стенками (см. рис. 2, а) с плотной вертикально-коаксиальной постановкой подложек с малым зазором. Характеристики процессов ХОГФ в таких реакторах сильно различались, благодаря чему удалось их классифицировать и найти условия для обеспечения оптимальной производительности процессов ХОГФ высококачественных ТП.

Совокупность подходов к анализу результатов исследований кинетики роста различных ТП с использованием разных комбинаций реагентов в проточных реакторах различных конструкций позволила предложить классификацию исследованных процессов ХОГФ ТП (см. таблицу). Также

предложена простая многомаршрутная и многостадийная схема процессов ХОГФ, включающая маршрут I — гетерогенный рост, маршрут II — двухстадийная последовательная реакция с гомогенным образованием и гетерогенным расходом промежуточных продуктов (ПП) при ХОГФ с разными лимитирующими стадиями, маршрут III — образование микрочастиц (рис. 4). По маршруту II высокая однородность осаждения ТП была характерна для случая, описанного лимитированием реакции гетерогенной стадией расхода ПП.

Этап II (уровень "микро", объект — "ступенька"). На этом этапе развития технологии ИМС появились задачи создания конформных по толщине ТП на вертикальных поверхностях — ступеньках ИМС (рис. 5, а, б). Обобщение данных исследований конформности для различных типов реакторов, процессов ХОГФ и типов ТП с помощью описанной выше методологии дало возможность найти количественные корреляции конформности ТП (d_2/d_1 , %) и кинетических особенностей реакций, выраженных через k_{eff} (см. уравнение (2) на рис. 1 и графическую зависимость на рис. 6) [6]. Из

Классификация изученных процессов ХОГФ тонких пленок

Параметр	Группа					
	A	B	C	D	E	F
Химическая система, используемая при ХОГФ						Не оптимизированный РАД, ПХО Осаждение в ПВП без распыления
k_{eff} , см/с	~0,1...0,2	<2,7* 0,38**	0,05...0,28	0,12...1,0	~0,37*** 1...2,6	>2
Загрузка РПД, "эффект края" ¹		Высокая Нет	Высокая Нет	Средняя Слабый	Низкая Сильный	
Основной фактор однородности толщины ТП в РПД при ХОГФ		Условия процесса	Условия процесса	Геометрия реактора и условия процесса	Геометрия реактора	
Микрочастицы	—	—	—	—	—/+ ($\uparrow T^\circ C$)	+
Маршрут ²	I	I	II	II	II	II, III
Лимитирующая стадия процесса ²	HTG 1	HTG 1	HTG 2	HTG 2, HMG	HMG	HMG
Покрываемость ступеньки, % ³	~130	100	90...100	70...90	40...70	0...10
Заполнение зазора (в целом)	Хорошее	Хорошее	Среднее	Плохое	Плохое	
Примечания: Пустое место — характеристика неприемлема; ТЭОС — тетраэтоксисилан; ДМДХС — диметилдихлорсилан; $\uparrow T^\circ C$ — повышение температуры осаждения; ¹ — "Эффект края" — сильное утолщение ТП по окружности подложки; ² — согласно рис. 4; ³ — согласно рис. 6. Звездочками *—*** обозначены химические системы и соответствующие им значения k_{eff}.						

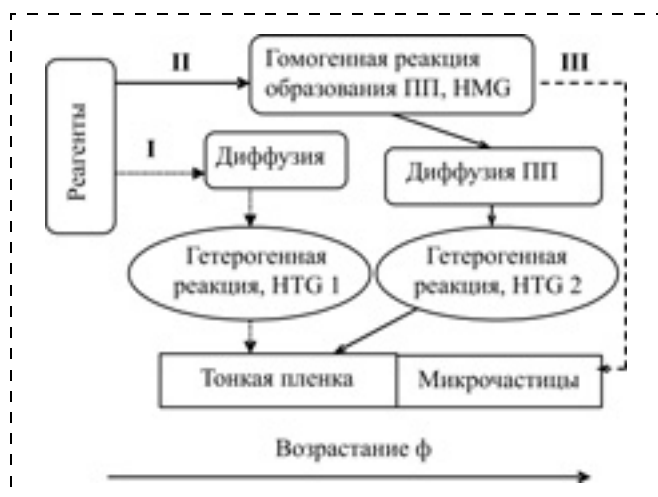


Рис. 4. Многомаршрутная и многостадийная схема процессов ХОГФ:

маршрут I — гетерогенная реакция исходных веществ; маршрут II — двухстадийная схема с образованием и расходом промежуточного продукта; маршрут III — образование микрочастиц в газовой фазе

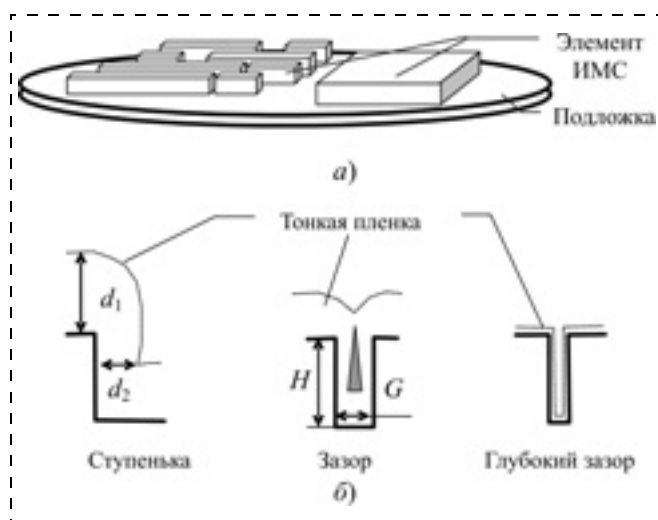


Рис. 5. Упрощенный внешний вид подложки со структурами (а) и схематические пояснения для ступеньки, зазора и глубокого зазора (б)

этих данных, в частности, следует, что высокоскоростные процессы ХОГФ не дают возможности получать конформные ТП.

Этап III (уровень "микро", объект — "зазор"). Дальнейшее развитие технологии ИМС и увеличение степени интеграции поставили в начале 1990-х годов задачу не только конформного осаждения ТП на ступеньках рельефа, но и заполнения "без пустот" узких зазоров в структурах ИМС. Анализ осложнялся многообразием предлагаемых решений новых типов оборудования и методов ХОГФ, разнообразием исследованных структур ИМС и, главное, отсутствием методологии характеристики зазоров. Автор предложил помимо традиционной

характеристики зазоров через аспектное соотношение, $AR = H/G$ (см. рис. 5, б), характеризовать зазоры и их заполнение ТП количественным параметром "сложность структуры" ($SC = AR = H/G^2$) [6]. В работе [8] было предложено выражение (3) на рис. 1, связывающее критические значения эффективности заполнения зазоров структур с вертикальными стенками с кинетическим параметром k_{eff} . Результаты показали существенные ограничения применимости ряда процессов ХОГФ для решения задач на данном уровне объектов. Этот тренд показан стрелками на оси "у" справа.

Этап IV (уровень "микро", объект — "узкий зазор"). Это усложненный вариант предыдущего типа объектов, хотя принципиальной разницы в плане задач для ХОГФ нет. Действительно, перед самым смыканием растущих навстречу друг другу ТП в зазоре, за счет уменьшения G при сохранении H имеет место резкое возрастание величин AR и SC . Однако в отличие от предыдущего случая, на этом этапе заполнять конформными ТП необходимо изначально узкие структуры ИМС. Это оказалось невозможным для ранее используемых процессов ХОГФ в РПТ, которые описаны как включающие стадии формирования промежуточных продуктов в газовой фазе. Таким образом, выделение этого этапа автор связывает с принципиальным изменением реализации процессов ХОГФ и появлением РИТ (см. рис. 2, б). Смысл РИТ состоит в последовательной подаче исходных реагентов (называемых прекурсорами) A и B к нагретому образцу с разделением их по времени импульсом инертного газа. Организация циклической подачи реагентов в виде последовательности $ACBCACBC...$ исключает возможность взаимодействия реагентов A и B в газовой фазе реакторов. Такой метод, в частности,

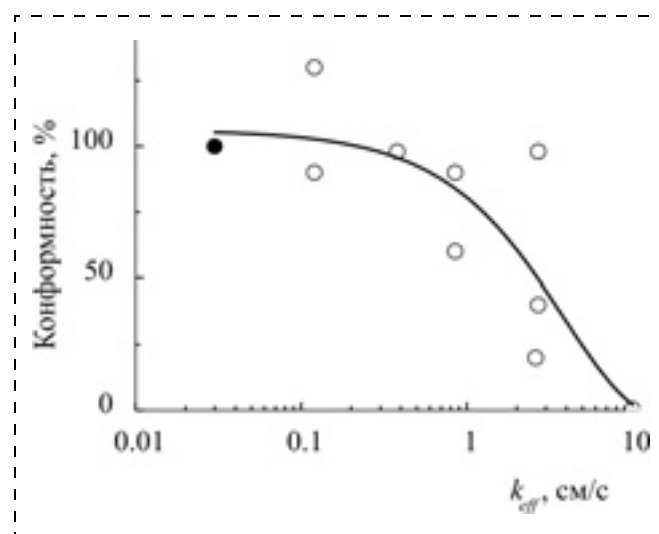


Рис. 6. Взаимосвязь конформности осаждения ТП на ступеньках рельефа ИМС и k_{eff} для процессов ХОГФ, приведенных в таблице

называют атомно-слоевое осаждение (АСО), по зарубежной терминологии — *atomic layer deposition* (ALD), главным преимуществом которого считается реализация химической реакции строго на поверхности объекта со 100 %-ной конформностью. При этом данные рис. 6 указывают, что с химической точки зрения и в рамках предложенных классификаций и схем роста ТП импульсная реализация процессов с очень малой скоростью фактически соответствует гетерогенному механизму роста.

На данном этапе развития методов ХОГФ автор выделил две принципиально важные возникшие проблемы: расширение круга прекурсоров для АСО, как правило, создаваемых на основе сложных органических групп, и качество нуклеации (зарождения) ТП на поверхности подложек. Следствием первой проблемы является нежелательное внедрение углерода в ТП, следствием второй — неоднородность скорости роста ТП, особенно внутри сложных узких структур. Для выявления ограничений метода АСО авторы [9] предложили регистрировать начало появления систематического отклонения величины d_2/d_1 от конформности при росте ТП на структурах с возрастающей сложностью, характеризующихся величиной SC .

Этап V (уровень "нано", объекты — "нерегулярные" структуры). Автор датирует этот этап развития методов ХОГФ серединой первого десятилетия XXI века, когда в связи с быстрым развитием технологий НМСТ появились новые задачи создания ТП. Структуры приборов, отнесенные выше к уровню "микро", отличались регулярностью, односторонней открытостью и удобством для ХОГФ. Это дало возможность, в частности, описывать процессы ХОГФ в рамках классических представлений об образовании, диффузии и расходе промежуточных продуктов в ходе химических процессов роста ТП. Новые структуры для изделий НМСТ (например, с внутренними полостями, пористые, нитеобразные, чешуйчатые, в том числе многокомпонентные, и т. д.) автор охарактеризовал термином "нерегулярные структуры". Тренды на рис. 1 указывают на необходимость использования гетерогенных реакций для создания ТП на таких структурах. Одной из главных задач будущего развития технологий ХОГФ ТП, по-видимому, будет поиск способов управления нуклеацией ТП в "нерегулярных структурах". Однако отличительной особенностью настоящего момента является отсутствие методологии количественной характеристики таких структур для поиска взаимосвязей с существующими и вновь разрабатываемыми процессами получения ТП путем ХОГФ.

Заключение

В настоящей статье систематизирована информация в области химического осаждения из газовой фазы тонких пленок и выделены особенности развития методов получения неорганических ТП, отдельные этапы развития методов ХОГФ ТП, а также рассмотрены проблемы, задачи и решения на этих этапах. В качестве важнейшего результата многолетних исследований автор представил единый взгляд на развитие процессов ХОГФ с использованием диаграммы, включающей время развития технологии ИМС и этапы развития ХОГФ с описаниями задач, направлений и результатов исследований. Представленный материал был проанализирован для уровней "макро" и "микро" объектов, что позволяет сформулировать прогнозы развития методов создания тонких пленок для следующего этапа — уровня "нано" объектов. Сформулированы направления исследований процессов ХОГФ применительно к перспективным технологиям НМСТ.

Основной задачей дальнейшего развития метода автор видит обеспечение равномерности нуклеации на нерегулярных структурах приборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Проекта 14.BBB.21.0206 "Разработка прототипа технологических решений нанесения биологически совместимых наноструктурированных покрытий с заданными свойствами на основе металлов платиновой группы на материалы, применяемые при создании изделий и устройств медицинского назначения".

Список литературы

1. **Васильев В. Ю.** Применение методов химического осаждения тонких слоев из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35—0,18 мкм. Часть 1. Основные тенденции развития методов // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2010. Вып. 1 (224). С. 67—82.
2. **Васильев В. Ю.** Применение методов химического осаждения тонких слоев из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35—0,18 мкм. Часть 2. Аппаратура и методология осаждения слоев // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2011. Вып. 1 (226). С. 51—66.
3. **Васильев В. Ю.** Применение методов химического осаждения тонких слоев из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35—0,18 мкм. Часть 3. Закономерности роста слоев в промышленных реакторах // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2011. Вып. 2 (227). С. 24—36.
4. **Васильев В. Ю.** Применение методов химического осаждения тонких слоев из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35—0,18 мкм. Часть 4. Обобщенная методология анализа закономерностей процессов роста тонких слоев // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2012. Вып. 1 (228). С. 3—18.

5. **Васильев В. Ю.** Применение методов химического осаждения тонких слоев из газовой фазы для микросхем с технологическими нормами 0,35–0,18 мкм. Часть 5. Схемы роста и корреляция закономерностей осаждения и свойств тонких слоев // *Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы*. 2012. Вып. 2 (229). С. 54–69.

6. **Vassiliev V. Yu., Sudijono J. L., and Cuthbertson A.** Trends in Void-Free Pre-Metal CVD Dielectrics // *Solid State Technol.* 2001. V. 44, N 3. P. 129–136.

7. **Vasilev V. Yu.** Relationships between gas-phase film deposition, properties and structures of thin SiO₂ and BPSG films // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150, N 12. P. F211–F218.

8. **Васильев В. Ю., Репинский С. М.** Осаждение диэлектрических слоев из газовой фазы // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 5. С. 452–483.

9. **Vasilyev V., Chung S.-H., Song Y. W.** Quantifying ALD technology for High Aspect Ratio Structures // *Solid State Technol.* 2007. V. 50, N 8. P. 53, 54, 56.

10. **Vasilyev V. Yu.** Low-Temperature Thermally-Activated Pulsed Chemical Vapor Deposition of Ruthenium Thin Films Using Carbonyl-Diene Precursor / In "Ruthenium: Properties, Production and Applications", Ed. David B. Watson // *Nova Science Publishers Inc.*, 2011. P. 2–85.

11. **Vasilyev V. Yu.** Borophosphosilicate Glass Films in Electronics // *Nova Science Publishers. Inc.*, 2013. P. 1–243.

12. **Vasilyev V. Yu.** Thin Film Chemical Vapor Deposition in Electronics: Equipment, Methodology and Thin Film Growth Experience // *Nova Science Publishers Inc.* 2014. P. 1–304.

13. **Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.

V. Yu. Vasilyev, Professor, Novosibirsk State Technical University,
e-mail: vladislavvasilyev@gmail.com

Trends of Thin Film Chemical Vapor Deposition Methods for Precision Technologies Applications

This paper is a summary of equipment, methodology and thin film growth experience obtained by the author during his 30 years research works in the field of Integrated Circuit (IC) device technology. The paper is concerned with the analysis of different aspects of different types of inorganic thin films grown by Chemical Vapor Deposition (CVD) methods and dedicated to the use in IC technology and production. The author discusses the methodology issues of thin film CVD and the fundamentals of the chemical kinetics of thin film growth. The main core of the paper is the analysis of thin film CVD kinetics features obtained using different types of reactors, chemical compounds, process conditions. Implementation of obtained numerical equations for thin film step coverage and gap-fill issues is presented. Analysis of thin film chemical vapor deposition (CVD) trends for integrated circuit technology applications is also performed. Some selected perspective trends of CVD development for nano- and microsystem technologies are selected.

Keywords: precision technologies, thin films, chemical vapor deposition (CVD), development trends for nano- and microsystem technologies

References

1. **Vasilyev V. Yu.** Primenenie metodov khimicheskogo osazhdeniya tonkih sloyov iz gazovoy fazyi dlya mikroshem s tehnologicheskimi normami 0,35–0,18 mkm. Chast 1. Osnovnyie tendentsii razvitiya metpdov. *Elektronnaya tehnika. Ser. 2. Poluprovodnikovyye priboryi*. 2010. № 1 (224). P. 67–82.

2. **Vasilyev V. Yu.** Primenenie metodov khimicheskogo osazhdeniya tonkih sloyov iz gazovoy fazyi dlya mikroshem s tehnologicheskimi normami 0,35–0,18 mkm. Chast 2. Apparatura i metodologiya osazhdeniya sloyov. *Elektronnaya tehnika. Ser. 2. Poluprovodnikovyye priboryi*. 2011. № 1 (226). P. 51–66.

3. **Vasilyev V. Yu.** Primenenie metodov khimicheskogo osazhdeniya tonkih sloyov iz gazovoy fazyi dlya mikroshem s tehnologicheskimi normami 0,35–0,18 mkm. Chast 3. Zakonomernosti rosta sloyev v promyshlennyykh reaktorah. *Elektronnaya tehnika. Ser. 2. Poluprovodnikovyye priboryi*. 2011. № 2 (227). P. 24–36.

4. **Vasilyev V. Yu.** Primenenie metodov khimicheskogo osazhdeniya tonkih sloyev iz gazovoy fazyi dlya mikroshem s tehnologicheskimi normami 0,35–0,18 mkm. Chast 4. Obobshchennaya metodologiya analiza zakonomernostey protsessov rosta tonkih sloyev. *Elektronnaya tehnika. Ser. 2. Poluprovodnikovyye priboryi*. 2012. № 1 (228). P. 3–18.

5. **Vasilyev V. Yu.** Primenenie metodov khimicheskogo osazhdeniya tonkih sloyev iz gazovoy fazyi dlya mikroshem s tehnologicheskimi normami 0,35–0,18 mkm. Chast 5.

Shemyi rosta i korrelyatsiya zakonomernostey osazhdeniya i svoystv tonkih sloyev. *Elektronnaya tehnika. Ser. 2. Poluprovodnikovyye priboryi*. 2012. № 2 (229). P. 54–69.

6. **Vassiliev V. Yu., Sudijono J. L., Cuthbertson A.** Trends in Void-Free PreMetal CVD Dielectrics. *Solid State Technol.* 2001. V. 44, N 3. P. 129–136.

7. **Vasilyev V. Yu.** Relationships between gas-phase film deposition, properties and structures of thin SiO₂ and BPSG films. *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150, N 12. P. F211–F218.

8. **Vasilev V. Yu., Repinsky S. M.** Chemical vapour deposition of thin-film dielectrics. *Russian Chemical Reviews*. 2005. Vol. 74. N 5. P. 413–441.

9. **Vasilyev V., Chung S.-H., Song Y. W.** Quantifying ALD technology for High Aspect Ratio Structures. *Solid State Technol.* 2007. V. 50, N 8. P. 53, 54, 56.

10. **Vasilyev V. Yu.** Low-Temperature Thermally-Activated Pulsed Chemical Vapor Deposition of Ruthenium Thin Films Using Carbonyl-Diene Precursor / In "Ruthenium: Properties, Production and Applications". Ed. David B. Watson. *Nova Science Publishers, Inc.*, 2011. P. 2–85.

11. **Vasilyev V. Yu.** Borophosphosilicate Glass Films in Electronics. *Nova Science Publishers, Inc.*, 2013. P. 1–243.

12. **Vasilyev V. Yu.** Thin Film Chemical Vapor Deposition in Electronics: Equipment, Methodology and Thin Film Growth Experience. *Nova Science Publishers, Inc.* 2014. P. 1–304.

13. **Emmanuel N. M., Knorre D. G.** Kurs khimicheskoy kinetiki. M.: Vysshaya shkola, 1984. 463 p.

УДК 621.317.39.084.2

Г. Г. Горох¹, канд. техн. наук, зав. лаб., e-mail: gorokh@bsuir.by,
А. И. Захлебаева¹, магистр техн. наук, аспирант, Е. А. Белогуров², магистр техн. наук, аспирант,
В. В. Хатько², д-р физ.-мат. наук, доц., И. А. Таратын³, канд. техн. наук, нач. управления

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

² Белорусский национальный технический университет, г. Минск

³ ОАО "Минский НИИ Радиоматериалов", г. Минск

ХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Поступила в редакцию 02.04.2014

Представлены результаты моделирования, расчетов и проектирования химических сенсоров на подложках из анодного оксида алюминия (АОА), которые обеспечивают минимальные тепловые потери при работе сенсора. С учетом физических параметров используемых материалов составлены модельные картины распределения температуры в конструкции химического сенсора для различной пористости подложки. Разработан процесс и изготовлены подложки из АОА с требуемыми параметрами ячеисто-пористой структуры. Изготовлены и исследованы химические сенсоры предложенной конструкции. Показано, что использование нанопористого АОА с объемной пористостью 35...55 % в качестве подложек для формирования газовых сенсоров позволило снизить тепловые потери от 10 до 18 % на нагрев и повысить чувствительность при обеспечении достаточной механической прочности и адгезии пленочных слоев к подложке.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, нанопористые подложки, полупроводниковые химические сенсоры

Введение

Полупроводниковые газовые сенсоры получили широкое распространение среди анализаторов газовых смесей благодаря тому, что в зависимости от используемого газочувствительного слоя они реагируют практически на все типы агрессивных газов. Принцип действия таких сенсоров основан на способности нагретой поверхности металлооксидных пленок, таких как SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 и др., изменять свои электрофизические характеристики в результате механизмов адсорбции-десорбции, протекающих при взаимодействии с газовой средой [1, 2]. При нагреве металлооксидных слоев до рабочих температур (250...500 °С) в сенсорах, изготавливаемых по стандартной кремниевой технологии, наблюдаются большие тепловые потери, поэтому для снижения потребляемой мощности сенсоров было предложено изготавливать нагреватели с газочувствительными пленками на тонких диэлектрических мембранах [3]. Однако применяемая кремниевая МЭМС-технология, в основе

которой лежит глубокое анизотропное травление подложек до пленок оксида и нитрида кремния, обладает весьма существенными недостатками. Первый из них — высокие трудоемкость и стоимость, и как следствие — низкая рентабельность. Второй — плохое согласование термических и механических свойств используемых пленок моно- и поликремния, оксида и нитрида кремния, а также платины и оксида олова, что приводит к снижению выхода годных и надежности сенсоров. Нерешенной остается проблема адгезии платины к оксиду и нитриду кремния. Таким образом, на практике получается, что повышение одних характеристик приводит к ухудшению других, и в целом задача улучшения характеристик сенсоров, увеличения их надежности и снижения стоимости не решается [4].

Для преодоления сложившейся ситуации предлагается в качестве подложек для сенсоров использовать нанопористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий не только уникальной ячеисто-пористой структурой, но и высокими электрофизическими свойствами, стабильными химиче-

скими и механическими параметрами, такими как упругость, твердость, износостойкость. Применение нанопористого АОА в качестве пассивной диэлектрической подложки для газовых сенсоров позволит, как предполагается, не только снизить тепловые потери на нагрев сенсора и повысить адгезию платинового нагревателя к подложке, но и повысить чувствительность газочувствительного слоя за счет увеличения его эффективной площади в результате структурирования на поверхности пористой подложки [5, 6].

В настоящей работе представлены результаты исследований термомеханических свойств нанопористых подложек из анодного оксида алюминия, оптимизирована конструкция тонкопленочного химического сенсора для минимизации тепловых потерь, разработана технология изготовления нанопористых подложек из АОА с требуемыми параметрами, а также проведена апробация полупроводниковых газовых сенсоров на нанопористых подложках и исследованы их функциональные характеристики.

Оптимизация конструкции химического сенсора на нанопористой подложке для минимизации тепловых потерь

Для разработки конструкции тонкопленочного сенсора на нанопористой подложке были рассчитаны основные термомеханические параметры АОА и учтены особенности теплопроводности в перпендикулярном и тангенциальном направлениях относительно поверхности. Для определения влияния пористости на термомеханические параметры АОА использовали метод конечных элементов [7], а коэффициенты теплопроводности определяли на основе формул Кубо путем расчета автокорреляционной функции локального теплового потока в равновесном состоянии системы [8]. Причем определение коэффициентов продольной и поперечной теплопроводности пористых материалов осуществлялось имитационным моделированием экспериментальной методики, которая заключалась в пропускании стационарного единичного теплового потока через торец образца и снятии разницы температур с противоположных торцов.

При расчете упругих модулей использовали геометрическую модель, в которой допускалось, что гексагональная структура пористого АОА имеет идеальную периодичность со следующими геометрическими размерами: размер оксидной ячейки (диаметр описанной окружности вокруг шестиугольника) составлял 130 нм, высота ячейки (толщина оксида) — 50 мкм, диаметр пор варьировался от 30 до 100 нм, а их число было равно $7,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, пористость при увеличении размеров пор изменялась от 10 до 70 %. Вычисления упругой энергии

оксидной ячейки проводили исходя из предположения, что сама ячейка подвергалась воздействиям полей механических напряжений до 10^8 Па при отсутствии нормальных напряжений на всей площади поверхности пор.

Для проведения расчетов использовали пакет конечно-элементного моделирования COMSOL Multiphysics 3.5a. Необходимые для расчета параметры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ брали из работы [9]. На основе полученных функций независимых компонент тензора упругости от пористости АОА и с учетом коэффициентов поперечной и продольной теплопроводности при минимальной и максимальной пористости были получены расчетные зависимости коэффициентов продольной и поперечной теплопроводности от пористости для АОА. При моделировании механизма распределения температуры по подложке из АОА во время работы сенсора была использована конструкция с перекрестным расположением питающих и сигнальных электродов. Схематическое изображение сенсора показано на рис. 1, а. Конструкция состоит из нанопористой подложки, на которой расположен платиновый нагреватель полоскового типа, покрытый полупроводниковым газочувствительным слоем. При расчетах допускалось, что используется подложка АОА толщиной 60 мкм, которая имеет форму квадрата со стороной 1,3 мм. Полосковый нагреватель шириной 20 мкм из пленки платины толщиной 0,2 мкм имеет длину 100 мкм. Газочувствительный слой толщиной 20 мкм полностью покрывает полосковый нагреватель и примерно на 15 мкм внутренние концы информационных электродов.

В результате проведенных расчетов с учетом физических параметров используемых материалов были составлены модельные картины распределения температуры в конструкции исследуемого сенсора для различной пористости подложки, представленные на рис. 1, б и в. Анализ результатов показал, что температурное поле за счет пористости слабо распределяется по подложке и локализуется в области нагревателя и платиновых электродов, при этом при более высоких значениях пористости такое распределение более выраженное.

Исследования влияния пористости на потребляемую мощность сенсора, которая тратится для поддержания газочувствительного слоя в диапазоне температур 773... 823 К, показали, что увеличение пористости приводит к снижению необходимого электрического тока на нагрев сенсора, при этом наиболее резкое снижение происходит при изменении пористости АОА от 35...45 % до 75 %. Согласно расчетным данным при пористости около 75 % поперечный коэффициент теплопроводности равен нулю. При большей пористости подложка теряет свою механическую прочность и начинает рассыпаться на отдельные части. Вместе с

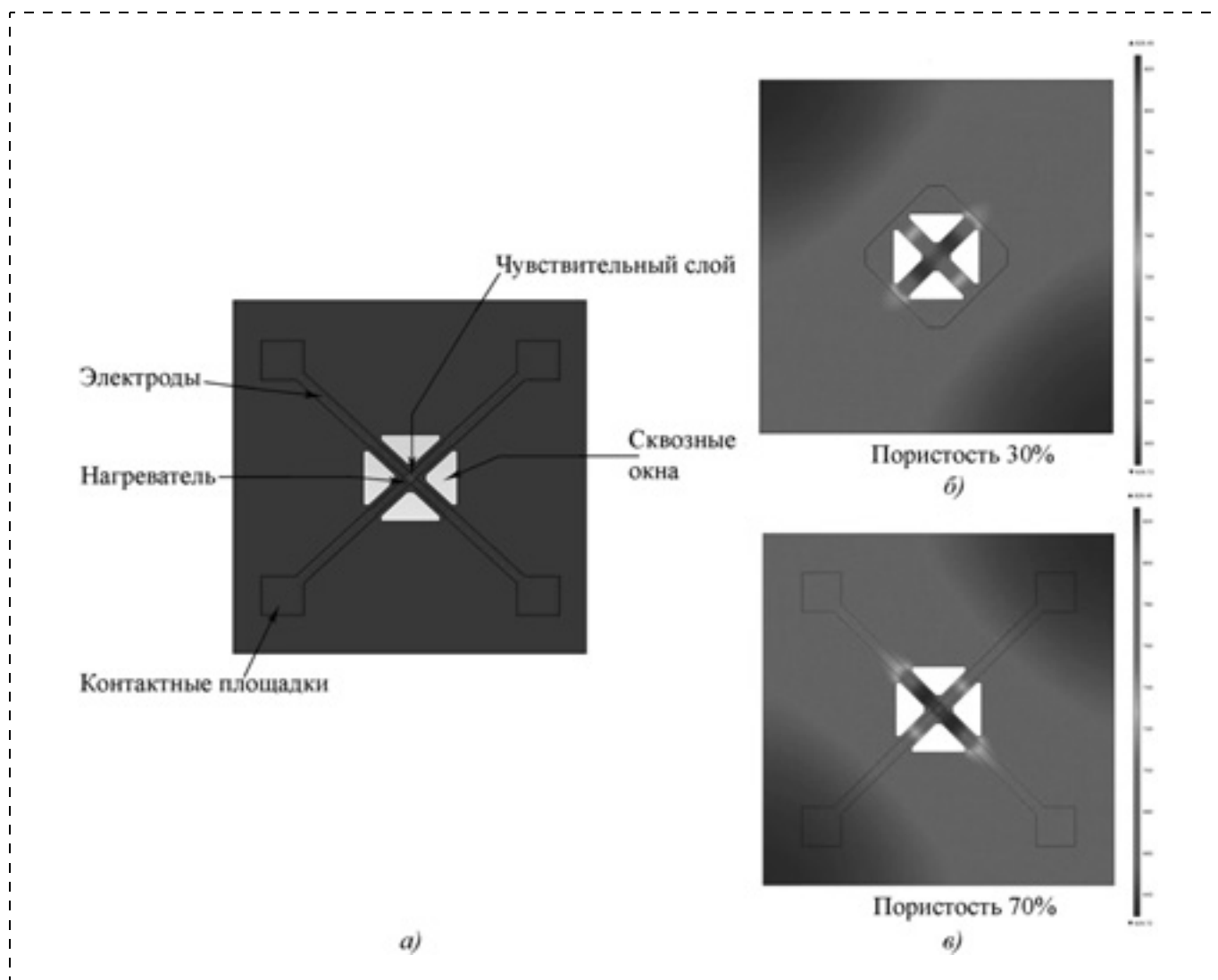


Рис. 1. Конструкция химического сенсора и распределение температуры по подложке:

a — схематическое изображение конструкции химического сенсора; *б* — распределение температуры по подложке с пористостью 30 %; *в* — распределение температуры по подложке с пористостью 70 %

тем, на рис. 1, *б* и *в* видно, что максимальный разогрев сенсора происходит в области чувствительного слоя, и, следовательно, в этой области должно происходить изменение геометрических размеров вследствие теплового расширения. Поэтому для локализации теплоты в области нагревателя и уменьшения его распространения по подложке в конструкции сенсора предусмотрены специальные сквозные окна, расположенные вдоль электродов к платиновому нагревателю по его внешнему периметру (см. рис. 1, *a*). Таким образом, следует принимать во внимание, что увеличение пористости подложек наряду с положительным эффектом, связанным с уменьшением потребляемой мощности сенсора, может привести к разрушению области чувствительного слоя за счет чрезмерных термических воздействий и снижения механической прочности.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что оптимальная пористость подложек, при которой обеспечивается минимальное потребление тока на нагрев сенсора при сохранении механических свойств подложек, необходимых для проведения всех технологических циклов, составляет 35...55 %. Вместе с тем известно, что потребляемая мощность сенсора зависит от размера нагревателя и снижается с уменьшением его сопротивления и площади [10], при этом для сенсора с нагревателем из платины оптимальным является размер 300×300 мкм. Чувствительный элемент на такой мембране должен быть наименьшего размера, в то время как сама мембрана для наилучшей теплоизоляции нагретого чувствительного слоя должна иметь большую площадь, при этом отношение площади мембраны к площади чувствительного слоя должно быть больше 10 [10].

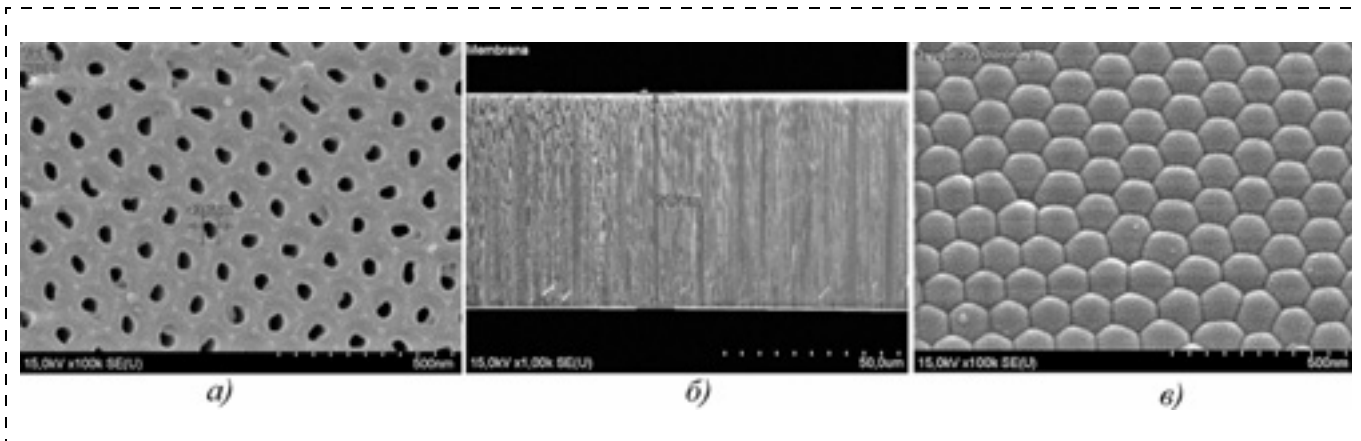


Рис. 2. Фотографии наноструктурированной подложки, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии:
а — поверхность; *б* — скол; *в* — обратная сторона

В результате проведенных расчетов с точки зрения минимизации тепловых потерь определены размеры конструктивных элементов тонкопленочного химического сенсора на подложке из АОА. Кристалл сенсора представляет собой подложку из пористого АОА размером $1,35 \times 1,35$ мм. В центральной области подложки площадью 330×330 мкм², окруженной сквозными окнами, размещен полосковый платиновый нагреватель размером 70×20 мкм. Ширина внешних электродов составляет 50 мкм. Информационные электроды к чувствительному слою расположены перпендикулярно нагревателю и имеют с ним зазор в 10 мкм. Расстояние между контактными площадками составляет $1,3 \times 1,3$ мм, а размер контактных площадок — 300×300 мкм.

Изготовление химического сенсора на подложках из анодного оксида алюминия

Для создания микромощных химических сенсоров был разработан процесс изготовления нанопористых подложек из АОА с требуемой ячеистой пористой структурой и заданной пористостью. Первоначально заготовки из алюминиевой фольги (99,95 %) толщиной 100 мкм и размером 60×48 мм подвергали операциям термомеханической обработки при 350°C под давлением около 10^7 Па и химической полировке. Затем подготовленные полированные алюминиевые заготовки анодировали в 0,5 М водном электролите щавелевой кислоты при $14...16^\circ\text{C}$ на глубину 5 мкм при постоянном напряжении 50 В с предварительной разверткой 10 В/с. При данных условиях скорость анодирования составляла 0,272 мкм/мин. Сформированный первичный слой АОА селективно удаляли в водном растворе на основе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, в результате на поверхности алюминия остался упорядоченный микрорельеф отпечатков оксидных ячеек первичного слоя АОА.

Затем одну из сторон полученной заготовки маскировали слоем химически стойкого лака (ХСЛ). Повторное одностороннее анодирование алюминиевой заготовки со структурированной отпечатками оксидных ячеек поверхностью проводили в тех же электрохимических условиях, что и первое анодирование в течение 220 мин. За это время на структурированной поверхности алюминия сформировался слой анодного оксида толщиной 60 ± 1 мкм. Регистрацию и мониторинг *in situ* электрических параметров процесса, задаваемых стабилизированным источником питания и контролируемых высокоточными вольтметрами, проводили с помощью general purpose interface bus (GPIB, IEEE 488), соединенного с персональным компьютером с установленным программным обеспечением HP Vee 6.01.

Затем с подложки последовательно удаляли слой ХСЛ, селективно растворяли оставшийся после анодирования слой алюминия в водном растворе хлорида меди и соляной кислоты при температуре $18...22^\circ\text{C}$. В заключение полученные подложки из АОА погружали в 2 М раствор серной кислоты (50°C) на 15 мин, в результате чего размер пор увеличился до ~ 50 нм. Морфологию поверхности наноструктурированных подложек из АОА изучали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 3 кВ. Поперечные сколы с анодированными структурами наблюдали в СЭМ Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ. На рис. 2 приведены фотографии поверхности (рис. 2, *а*), поперечного сечения (рис. 2, *б*) и обратной стороны (рис. 2, *в*) нанопористой подложки из АОА, сформированной по описанному технологическому маршруту.

Кристалл химического сенсора на подложке из АОА изготавливали следующим образом (рис. 3). На подложку из АОА толщиной 60 мкм с двух сторон методом магнетронного распыления осаждали

слой платины толщиной 0,65 мкм (рис. 3, а). Затем выполняли следующие операции: двухстороннюю фотолитографию и ионно-лучевое травление платины для формирования на подложке с обратной стороны топологии сквозных окон, а на ее планарной стороне — для формирования нагревателя с электродами и электродов к чувствительному слою (рис. 3, б), а также сквозных окон в подложке (рис. 3, в). Из-за высокой шероховатости пористой поверхности, а также за счет частичного проникновения пленки платины в открытые верхние части пор пленка платины приобрела структурированную поверхность и имела высокую адгезию в подложке, которая сохранялась при многократных температурных перепадах. Электронно-микроскопическое изображение поверхности нагревателя на нанопористой поверхности подложки из АОА показано на рис. 4, б.

Активный (газочувствительный) слой сложного состава на основе SnO_2/Pd наносили капельным

методом из раствора с помощью микродозатора на соответствующую область нагревателя таким образом, чтобы пленка замыкала собой концы сигнальных электродов (см. рис. 3, г). Толщина активного слоя после высыхания составляла на поверхности нагревателя не более 15...20 мкм.

Электронно-микроскопические снимки, представленные на рис. 4, иллюстрируют отдельные конструктивные элементы на кристалле изготовленного химического сенсора.

Измерения электрофизических параметров сенсора на нанопористой подложке

Исследование отклика сенсора на H_2 проводили на экспериментальном стенде, состоящем из измерительной ячейки, системы создания и поддержания заданной газовой среды в ячейке и приборов измерения электрических сигналов. Для разбавления поверочной газовой смеси использовали газогенератор. В качестве поверочной газовой сме-

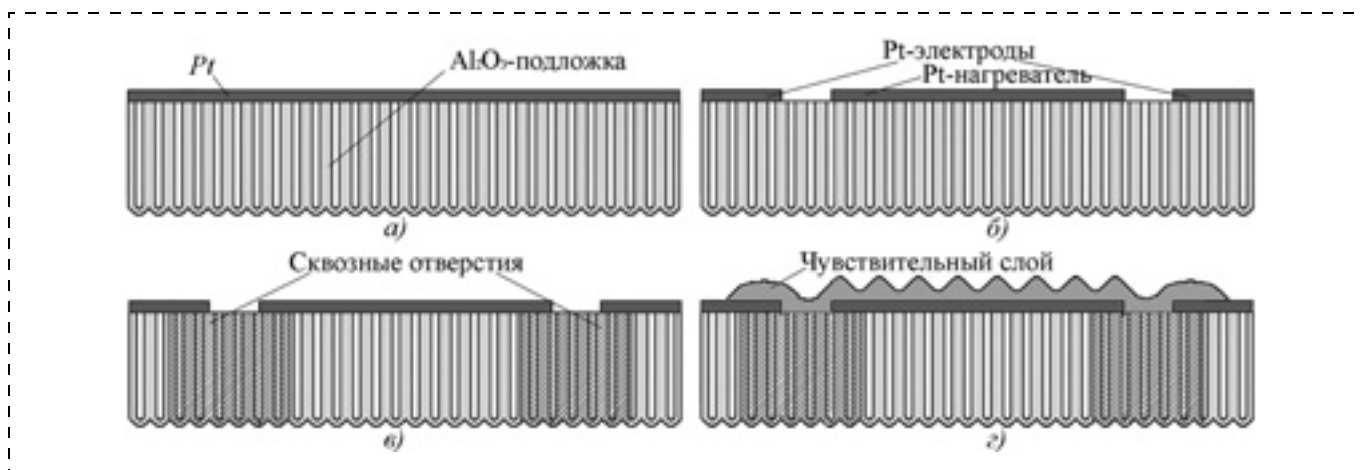


Рис. 3. Схематический процесс изготовления сенсорной структуры:

а — наноструктурированная подложка из АОА с напыленным слоем Pt; б — фотолитография и ионно-лучевое травление для формирования Pt контактов и Pt нагревателя; в — формирование дополнительных сквозных отверстий вдоль электродов к платиновому нагревателю; г — нанесение чувствительного слоя (SnO_2/Pd)

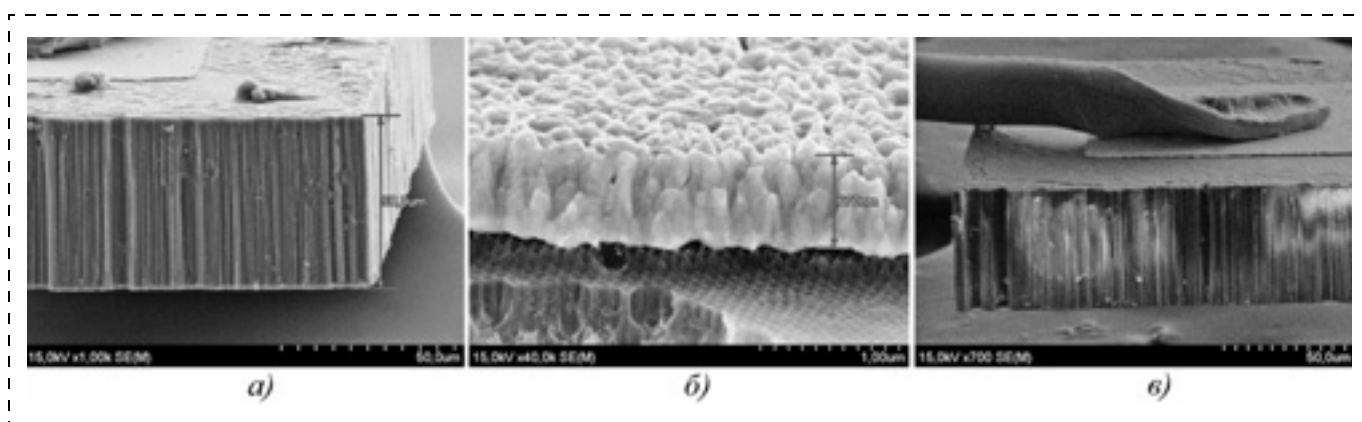


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки нанопористой подложки из АОА с платиновым нагревателем:

а — подложка из АОА; б — структура слоя нагревателя из Pt; в — разваренная проволока из Pt

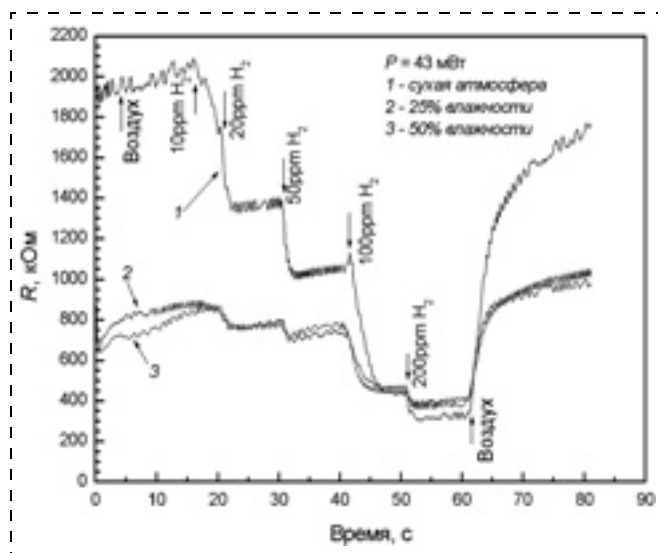


Рис. 5. Отклики сенсора, сформированного на нанопористой подложке, на различные концентрации водорода в сухой атмосфере и в атмосфере, содержащей 25 и 50 % влажности

си использовали газовую смесь с содержанием H_2 1 об. %. Газом-разбавителем служил очищенный воздух ($2O_2 + N_2$). Значение влажности в измерительной ячейке в диапазоне от 0 до 50 % задавалась генератором влажности. Контроль над ходом эксперимента осуществляли с помощью информации, фиксируемой измерительными приборами, микроконтроллерами потока газа газогенератора, передаваемой на персональный компьютер. Отклик сенсорной структуры к H_2 снимали при потребляемой мощности ~ 43 мВт. Цикл измерений начинали с включения клапанов газогенератора в сочетании, обеспечивающем минимальное содержание исходного газа в газовой смеси, после чего газовая смесь после предварительной прокачки подавалась в измерительную ячейку. В процессе измерений поэтапно повышали концентрацию газовой смеси. Сенсорный отклик определяли как разность между сопротивлением сенсора при воздействии активного газа (R_{gas}) и сопротивлением сенсора в воздухе (R_{air}). Чувствительность сенсора рассчитывали как процентное отношение R_{gas} и R_{air} :

$$S = (R_{gas}/R_{air}) \cdot 100 \, \%.$$

На рис. 5 приведен изотермический отклик сенсора на концентрации водорода 10, 20, 50, 100 и 200 ppm в атмосфере, содержащей разный уровень влажности (сухой, 25 и 50 % влажности).

Результаты вольт-амперных исследований изготовленных сенсоров на подложках с разной пористостью, полученной за счет увеличения размера пор путем химического растворения стенок оксидных ячеек, а также потребляемой при этом мощности, исходя из рассчитанных тепловых потерь показали плавное снижение затрат энергии на на-

грев с увеличением пористости АОА в диапазоне 10...35 % и значительное снижение мощности при пористости подложек свыше 35 %, при этом пористость подложек, при которой обеспечивается минимальное потребление тока на нагрев сенсора при сохранении механических свойств подложек, необходимых для проведения всех технологических циклов, составляет 50...55 %.

Проведенные измерения подтвердили предположение, что уменьшение потребляемой мощности сенсора происходит за счет локализации разогрева в активной зоне подложки, при этом наибольшее "вспучивание" газочувствительного слоя при рабочей температуре сенсора около 823 К наблюдается у подложек с большей пористостью и составляет примерно 400 нм. Вместе с тем, при температурных перепадах сохраняется высокая адгезия платины к подложке и высокая электропроводность. Таким образом, использование в качестве подложки полупроводниковых газовых сенсоров нанопористого анодного оксида алюминия позволяет существенно снизить их потребляемую мощность и повысить чувствительность к водороду.

Заключение

На основании теоретически рассчитанных зависимостей коэффициентов продольной и поперечной теплопроводности пористого анодного оксида алюминия составлены модельные картины распределения температуры в конструкции стандартного химического сенсора для различной пористости подложки. Показано, что увеличение пористости приводит к снижению необходимого электрического тока на нагрев сенсора, при этом наиболее существенное снижение происходит при изменении пористости АОА от 35...45 % до 75 %. При большей пористости алюмооксидной подложки температурное поле локализуется в области нагревателя, тогда как при пористости до 30 % оно равномерно распределено вокруг него. В результате анализа полученных данных в целях минимизации тепловых потерь при поддержании температуры газочувствительного слоя в диапазоне 773...823 К оптимизирована конструкция тонкопленочного химического сенсора на нанопористой подложке из АОА. Разработан технологический маршрут и изготовлены напористые подложки с требуемыми структурными параметрами, на которых изготовлены тонкопленочные химические сенсоры оптимизированной конструкции. Проведенные исследования газовых сенсоров показали хорошие изотермические отклики на концентрации водорода 10, 20, 50, 100 и 200 ppm в атмосфере, содержащей разный уровень влажности (сухой, 25 и 50 % влажности). При этом использование наноструктурированного АОА в качестве подложки позволило существенно снизить их потребляемую мощность и

повысить чувствительность, в частности к водороду. Результаты исследований подтвердили теоретические расчеты и показали, что применение нанопористых подложек из АОА с объемной пористостью 35...55 % позволило существенно понизить тепловые потери от 10 до 18 % на нагрев сенсора при сохранении механических свойств подложек, необходимых для проведения всех технологических циклов. При этом обеспечивается высокая адгезия платины к подложке и ее электропроводность, а также хорошее согласование термомеханических свойств пары платиновый нагреватель — материал чувствительного слоя.

Список литературы

1. Vasiliev A. A., Pavelko R. G., Gogish-Klushin S. Yu. et al. Alumina MEMS platform for impulse semiconductor and IR optic gas sensors // *Sensors & Actuators B*. 2008. V. 132. P. 216—223.
2. Liu X., Cheng S., Liu H. et al. A Survey on Gas Sensing Technology // *Sensors*. 2012. V. 12, Iss. 7. P. 9635—9665.
3. Moon S. E., Choi N.-J., Lee H. K. et al. Semiconductor-Type MEMS Gas Sensor for Real-Time Environmental Monitoring Applications // *ETRI Journal*. 2013. V. 35, Iss. 4. P. 617—624.

4. Васильев А. А., Гогিশ-Клушин С. Ю., Харитонов Д. Ю. и др. Новый подход к микромашиной технологии изготовления сенсоров: микроэлектронные чипы с тонкой мембраной из оксида алюминия // *Сенсор*. 2002. № 3. С. 23—29.

5. Gorokh G. G., Mozalev A. M., Solovei D. V. et al. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52, Iss. 4. P. 1771—1780.

6. Khatko V. V., Mozalev A. M., Gorokh G. G. et al. Evolution of Surface Morphology, Crystallite Size, and Texture of WO₃ Layers Sputtered onto Si-Supported Nanoporous Alumina Templates // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155, Iss. 7. P. K116—K123.

7. Odegard G. M., Gates T. S., Nicholson L. M. et al. Equivalent-Continuum Modeling with Application to Carbon Nanotubes. NASA/TM-2002-211454, 2002.

8. Ташкинов А. А., Шавшуков В. Е. Прогнозирование эффективных теплофизических характеристик пироуглеродных матриц // *Математическое моделирование систем и процессов*. 2002. № 10. С. 135—143.

9. Васильев А. А. Микро мощные полупроводниковые сенсоры на тонких диэлектрических мембранах // *Микро-системная техника*. 2004. № 10. С. 7—12.

10. Васильев А., Олихов И., Самотаев Н. Технология "нано-на-микро". Улучшение характеристик газовых сенсоров // *Электроника НТБ*. 2011. № 1 (00107). С. 36—44.

G. G. Gorokh¹, Head of Research Laboratory, e-mail: gorokh@bsuir.by, A. I. Zakhlebayeva¹, Graduate Student, Ye. A. Belahurau², Graduate Student, V. V. Khatko², Associate Professor, I. A. Taratyn³, Associate Professor

¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, gorokh@bsuir.by

² Belarusian National Technical University,

³ Minsk Minsk Research Institute of Radiomaterials, Minsk

Chemical Gas Sensors on the Nanoporous Anodic Alumina Substrate

The construction of the thin film chemical sensor on the nanoporous substrate was optimized according to the theoretically calculated of the thermophysical characteristics of anodic alumina. Images of the temperature distribution in a chemical sensor structure with various porosities of the substrate and given the physical parameters of used materials were composed. The substrate fabrication process with the required parameters of the cellular-porous structure was developed and AOA substrates were made. The gas sensor was produced on the nanoporous anodic alumina substrate with the required structure and its gas sensing properties and power consumption were investigated. The results showed that the application of the nanoporous anodic alumina substrate allows essentially reduce the possibility of power consumption on the sensor heating, but also enhance their sensitivity.

Keywords: porous anodic alumina, nanostructured substrates, semiconductor gas sensors

References

1. Vasiliev A. A., Pavelko R. G., Gogish-Klushin S. Yu. et al. Alumina MEMS platform for impulse semiconductor and IR optic gas sensors // *Sensors & Actuators B*. 2008. V. 132. P. 216—223.
2. Liu X., Cheng S., Liu H. et al. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors*. 2012. V. 12, Iss. 7. P. 9635—9665.
3. Moon S. E., Choi N.-J., Lee H. K. et al. Semiconductor-Type MEMS Gas Sensor for Real-Time Environmental Monitoring Applications. *ETRI Journal*. 2013. V. 35, Iss. 4. P. 617—624.
4. Vasil'ev A. A., Gogish-Klushin S. Ju., Haritonov D. Ju. i dr. Novyj podhod k mikromashinoy tehnologii izgotovleniya sensorov: mikroelektronnye chipy s tonkoj membranoj iz oksida aluminija. *Sensor*. 2002. N. 3. P. 23—29.
5. Gorokh G. G., Mozalev A. M., Solovei D. V. et al. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application. *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52, Iss. 4. P. 1771—1780.

6. Khatko V. V., Mozalev A. M., Gorokh G. G. et al. Evolution of Surface Morphology, Crystallite Size, and Texture of WO₃ Layers Sputtered onto Si-Supported Nanoporous Alumina Templates. *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155, Iss. 7. P. K116—K123.

7. Odegard G. M., Gates T. S., Nicholson L. M. et al. Equivalent-Continuum Modeling with Application to Carbon Nanotubes. NASA/TM-2002-211454, 2002.

8. Tashkinov A. A., Shavshukov V. E. Prognozirovaniye effektivnyh teplofizicheskikh harakteristik pirouglерodnyh matric. *Matematicheskoe modelirovaniye sistem i processov*. 2002. N. 10. P. 135—143.

9. Vasil'ev A. A. Mikromoshnye poluprovodnikovye sensory na tonkih dijelektricheskikh membranah. *Mikrosistemnaya tehnika*. 2004. N. 10. P. 7—12.

10. Vasil'ev A., Olihov I., Samotaev N. Tehnologiya "nana-na-mikro". Uluchsheniye harakteristik gazovykh sensorov. *Elektronika NTB*. 2011. N. 1 (00107). P. 36—44.

В. Я. Распопов, д-р техн. наук, проф., зав. каф., **Д. М. Малютин**, канд. техн. наук, проф.,
e-mail: tgupu@yandex.ru, **Ю. В. Иванов**, д-р техн. наук, проф.,
ГОУ ВПО "Тулльский государственный университет",
Д. Г. Грязин, д-р техн. наук, зав. отделом, ОАО Концерн "ЦНИИЭлектроприбор"

СИСТЕМА ОРИЕНТАЦИИ НА МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ АКСЕЛЕРОМЕТРАХ

Поступила в редакцию 09.04.2014

Рассмотрена система ориентации для определения параметров морского волнения, являющаяся частью аппаратуры волномерного буя. Система ориентации предназначена для определения углов крена, дифферента, вертикального перемещения волномерного буя. Рассмотрена структура построения системы ориентации на основе трех акселерометров. Конструктивные особенности волномерного буя позволяют разместить систему ориентации вблизи центра качания. В случае использования микромеханических акселерометров удастся точнее расположить акселерометры в центре качания буя по сравнению с использованием акселерометров традиционного исполнения, а следовательно, уменьшить методическую погрешность определения углов ориентации и вертикального перемещения, а также рассчитаны погрешности определения этих параметров, обусловленные отклонением места расположения акселерометров от центра качания.

Ключевые слова: система ориентации, микромеханический акселерометр, крен, дифферент

Введение

В последнее десятилетие на международном рынке значительно повысился интерес к средствам измерения морского волнения и особенно к волномерным буям. Рост спроса на эти приборы объясняется развитием новых технологий, связанных с морем. Выросли требования к точности измерения параметров волнения и со стороны судоходных компаний. Разработка полезных ископаемых на шельфах морей и океанов также требует постоянного контроля параметров волнения. Эта информация необходима при позиционировании судов геологоразведки во время бурения и сбора конкреций со дна океана. Кроме того, в результате превышения высоты волны относительно допустимого значения может быть разрушен буровой став на морских буровых платформах. Следует особо отметить важность проектирования волнографов для повышения обороноспособности страны, так как информация о волнении служит основой для принятия решений не только при оценке мореходных качеств и акустических характеристик новых кораблей и подводных лодок, но и при проведении тактических операций на море.

Перспективы современного машиностроения связаны с созданием микросистем, обладающих малыми массой, габаритными размерами, энергопотреблением и себестоимостью при безусловном выполнении целевой функции с заданной точностью. Разработка модуля системы ориентации на основе микромеханических акселерометров в составе волномерного буя нового класса для определения углов волнового склона позволяет вывести измерительную систему на качественно более высокий уровень.

Система ориентации на основе трехосного блока линейных микромеханических акселерометров

Для получения математической модели системы ориентации на основе трехосного блока линейных акселерометров введем системы координат $O\xi\eta\zeta$, $Oxyz$ (рис. 1). $O\xi\eta\zeta$ — система координат, оси которой параллельны осям системы координат $O_0\Xi HZ$, связанной с Землей (система $O_0\Xi HZ$ — это система, оси которой неподвижны относительно Земли, причем ось $O_0\Xi$ горизонтальна и направлена по линии заданного курса, ось O_0Z направлена вертикально вниз, ось O_0H — горизонтальна, начало O_0 совпадает в исходный момент с центром качания буя); $O\xi$ — горизонтальная ось, направленная по линии заданного курса; $O\zeta$ — ось, направленная вертикально вниз, ось $O\eta$ вместе с осями $O\xi$, $O\zeta$ образует правую систему координат. Координаты η , ξ , ζ характеризуют положение центра

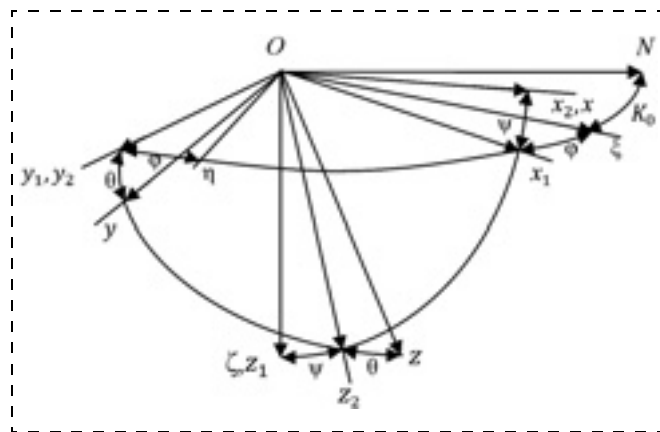


Рис. 1. Системы координат

качания буя относительно системы координат, связанной с Землей; $Oxyz$ — система координат, связанная с бумом, причем ось Ox совпадает с продольной осью буя, ось Oy совпадает с поперечной осью буя, ось Oz дополняет правую систему координат. Положение осей $Oxyz$ относительно осей $O\xi\eta\zeta$ определяется углами рыскания φ , дифферента ψ и крена θ .

Формулы первого приближения для составляющих вектора линейного ускорения качки в осях $O\xi\eta\zeta$ характеризуются выражениями [1]

$$W_\eta = \ddot{\eta} + x\ddot{\phi} - z\ddot{\theta};$$

$$W_\xi = \ddot{\xi} - y\ddot{\phi} + z\ddot{\psi};$$

$$W_\zeta = \ddot{\zeta} + x\ddot{\psi} - y\ddot{\theta},$$

где

$\ddot{\eta}$ — линейное ускорение орбитального движения центра качания буя;

$x\ddot{\phi}$ — ускорение, обусловленное рысканием буя (x — координата места установки прибора относительно центра качания буя, $\ddot{\phi}$ — угловое ускорение рыскания буя);

— $z\ddot{\theta}$ — ускорение, обусловленное креном буя (z — координата места установки прибора относительно центра качания буя, $\ddot{\theta}$ — угловое ускорение бортовой качки буя);

$\ddot{\xi}$ — линейное ускорение орбитального движения центра качания буя;

— $y\ddot{\phi}$ — ускорение, обусловленное рысканием буя (y — координата места установки прибора относительно центра качания буя, $\ddot{\phi}$ — угловое ускорение рыскания буя);

$z\ddot{\psi}$ — ускорение, обусловленное качкой буя по дифференту (z — координата места установки прибора относительно центра качания буя, $\ddot{\psi}$ — угловое ускорение буя по дифференту).

Выполнив преобразование системы координат $O\xi\eta\zeta$ к $Oxyz$ запишем ускорения в виде

$$W_x = (W_\xi \cos \varphi + W_\eta \sin \varphi) \cos \psi - (W_\zeta + g) \sin \psi;$$

$$W_y = (W_\eta \cos \varphi - W_\xi \sin \varphi) \cos \theta + [(W_\xi \cos \varphi + W_\eta \sin \varphi) \sin \psi + (W_\zeta + g) \cos \psi] \sin \theta;$$

$$W_z = [(W_\zeta + g) \cos \psi + (W_\xi \cos \varphi + W_\eta \sin \varphi) \sin \psi] \cos \theta - [W_\eta \cos \varphi - W_\xi \sin \varphi] \sin \theta.$$

Эти ускорения измеряются акселерометрами, жестко связанными с осями системы координат $Oxyz$:

$$U_x = k_x \{ (W_\xi \cos \varphi + W_\eta \sin \varphi) \cos \psi - (W_\zeta + g) \sin \psi \};$$

$$U_y = k_y \{ (W_\eta \cos \varphi - W_\xi \sin \varphi) \cos \theta + [(W_\xi \cos \varphi + W_\eta \sin \varphi) \sin \psi + (W_\zeta + g) \cos \psi] \sin \theta \};$$

$$U_z = k_z \{ [(W_\zeta + g) \cos \psi + (W_\xi \cos \varphi + W_\eta \sin \varphi) \sin \psi] \cos \theta - [W_\eta \cos \varphi - W_\xi \sin \varphi] \sin \theta \},$$

где k_x, k_y, k_z — коэффициенты передачи соответствующих акселерометров.

Угол дифферента буя может быть определен по показаниям акселерометров в соответствии с выражением

$$\psi = \arcsin(U_x / \sqrt{(U_x)^2 + (U_y)^2 + (U_z)^2}). \quad (1)$$

Действительно, пренебрегая малыми значениями горизонтальных составляющих линейного ускорения при $k_x = k_y = k_z$, получаем

$$\begin{aligned} U_x / \sqrt{(U_x)^2 + (U_y)^2 + (U_z)^2} &= \\ &= g \sin \psi / \sqrt{(g \sin \psi)^2 + (g \cos \psi \sin \theta)^2 + (g \cos \psi \cos \theta)^2} = \\ &= \sin \psi / \sqrt{(\sin \psi)^2 + (\cos \psi)^2} = \sin \psi. \end{aligned}$$

Угол ψ можно вычислить и по формуле

$$U_x / U_z = g \sin \psi / g \cos \psi \cos \theta = \operatorname{tg} \psi \cos \theta,$$

$$\text{отсюда } \psi = \arctg(U_x / U_z \cos \theta).$$

В этом случае для определения угла ψ необходима информация об угле θ .

Угол крена предлагается вычислять в соответствии с выражением

$$\theta = \arctg(U_y / U_z). \quad (2)$$

Действительно, пренебрегая малыми значениями горизонтальных составляющих линейного ускорения при $k_x = k_y = k_z$, получаем

$$U_y / U_z = g \cos \psi \sin \theta / g \cos \psi \cos \theta = \operatorname{tg} \theta.$$

Для оценки погрешностей определения крена и дифферента при их больших номинальных значениях воспользуемся выражениями проекций вектора линейного ускорения на оси $Oxyz$ [2]:

$$\begin{aligned} W_x &= -(g + \ddot{\zeta}) \sin \psi + z \dot{\omega}_y - y \dot{\omega}_z + \\ &+ \omega_x (\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z) - x \omega^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_y &= -(g + \ddot{\zeta}) \cos \psi \sin \theta + x \dot{\omega}_z - z \dot{\omega}_x + \\ &+ \omega_y (\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z) - y \omega^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_z &= (g + \ddot{\zeta}) \cos \psi \cos \theta + y \dot{\omega}_x - x \dot{\omega}_y + \\ &+ \omega_z (\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z) - z \omega^2. \end{aligned}$$

Здесь $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ — проекции мгновенной угловой скорости ω буя на оси $Oxyz$; $\dot{\omega}_x, \dot{\omega}_y, \dot{\omega}_z$ — проекции углового ускорения буя на оси $Oxyz$, определяемые соотношениями

$$\omega_x = \dot{\theta} - \dot{\phi} \sin \psi;$$

$$\omega_y = \dot{\phi} \cos \psi \sin \theta + \dot{\psi} \cos \theta;$$

$$\omega_z = \dot{\phi} \cos \psi \cos \theta + \dot{\psi} \sin \theta;$$

$$\dot{\omega}_x = \ddot{\theta} - \ddot{\phi} \sin \psi - \dot{\phi} \dot{\psi} \cos \psi;$$

$$\dot{\omega}_y = \ddot{\phi} \cos \psi \sin \theta + \ddot{\psi} \cos \theta + \dot{\phi} (\dot{\theta} \cos \theta \cos \psi - \dot{\psi} \sin \psi \sin \theta) - \dot{\psi} \dot{\theta} \sin \theta;$$

$$\dot{\omega}_z = \ddot{\phi} \cos \psi \cos \theta - \ddot{\psi} \sin \theta - \dot{\phi} (\dot{\psi} \sin \psi \cos \theta + \dot{\theta} \cos \psi \sin \theta) - \dot{\psi} \dot{\theta} \cos \theta.$$

Выходные сигналы акселерометров имеют вид

$$U_x = k_x(-(g + \ddot{\xi}) \sin \psi + z \dot{\omega}_y - y \dot{\omega}_z + \omega_x(\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z) - x \omega^2);$$

$$U_y = k_y((g + \ddot{\xi}) \cos \psi \sin \theta + x \dot{\omega}_z - z \dot{\omega}_x + \omega_y(\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z) - y \omega^2);$$

$$U_z = k_z((g + \ddot{\xi}) \cos \psi \cos \theta + y \dot{\omega}_x - x \dot{\omega}_y + \omega_z(\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z) - z \omega^2).$$

Углы крена и дифферента определяются в соответствии с выражениями (1), (2). Конструктивные особенности волномерного буя позволяют разместить систему ориентации вблизи центра качания. В случае использования микромеханических акселерометров [3] удастся существенно уменьшить величины x, y, z по сравнению с использованием акселерометров традиционного исполнения [4], а следовательно, и методическую погрешность определения углов ориентации.

Пусть углы крена и дифферента достигают значений $\pm 50^\circ$, а вертикальное ускорение — значения 6 м/с^2 , и пусть $\varphi = 0,09 \sin t$, $\psi = 0,87 \sin t$, $\theta = 0,87 \sin t$, $\dot{\phi} = 0,09 \cos t$, $\dot{\psi} = 0,87 \cos t$, $\dot{\theta} = 0,87 \cos t$, $\ddot{\phi} = -0,09 \sin t$, $\ddot{\psi} = -0,87 \sin t$, $\ddot{\theta} = -0,87 \sin t$, $\ddot{\xi} = -6 \sin t$, $\xi = 6 \sin t$. Рассмотрим случай применения микромеханических акселерометров ($x = y = z = 0,002 \text{ м}$).

На рис. 2 приведен график погрешности определения угла ψ в соответствии с зависимостью $\Delta\psi = \psi - \arcsin(U_x / \sqrt{(U_x)^2 + (U_y)^2 + (U_z)^2})$ в предположении, что $k_x = k_y = k_z$.

На рис. 3 приведен график погрешности определения угла θ в соответствии с зависимостью $\Delta\theta = \theta - \arctg(U_y / U_z)$ в предположении, что $k_y = k_z$.

На рис. 4 приведен график погрешности определения вертикального ускорения в соответствии с зависимостью

$$\Delta\ddot{\xi} = \ddot{\xi} + g - \sqrt{(U_x/k_x)^2 + (U_y/k_y)^2 + (U_z/k_z)^2}.$$

Погрешность определения дифферента для рассмотренных выше параметров качки не превышает $0,8'$; погрешность определения крена не превышает $3'$; погрешность определения вертикального ускоре-

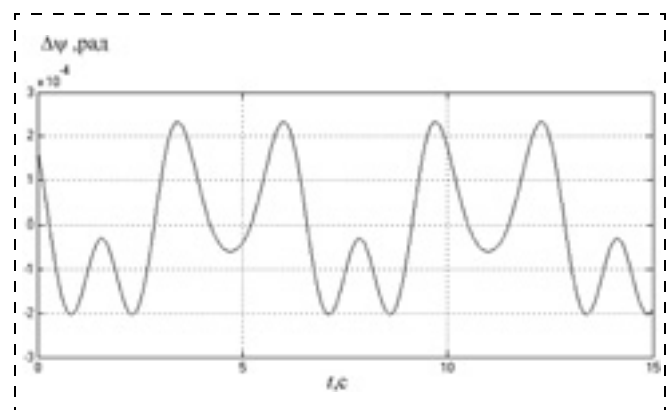


Рис. 2. Погрешность определения дифферента

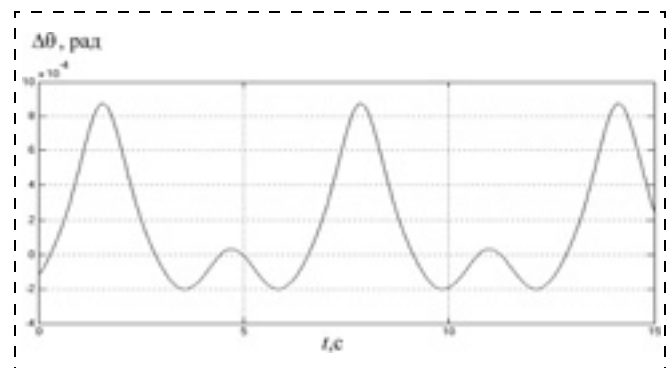


Рис. 3. Погрешность определения крена

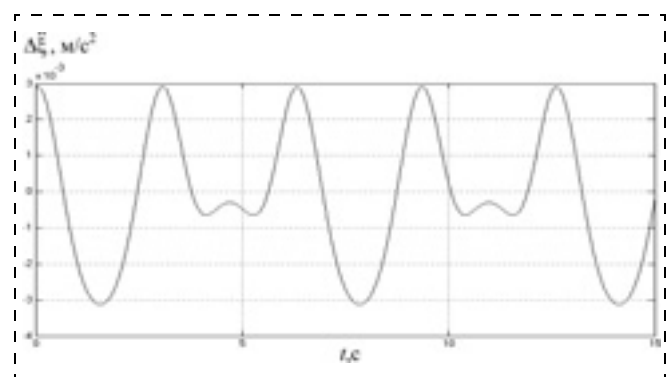


Рис. 4. Погрешность определения вертикального ускорения

ния $\Delta \ddot{\xi}$ не превышает $0,0032 \text{ м/с}^2$. Погрешность определения вертикального перемещения $0,032 \text{ м}$.

В случае применения акселерометров традиционного исполнения их габаритные размеры не позволяют обеспечить столь малые величины x, y, z , как в первом случае. При $x = y = z = 0,02 \text{ м}$ погрешность определения дифферента для рассмотренных выше параметров качки увеличивается до $8'$, погрешность определения крена увеличивается до $30'$, а погрешность определения вертикального ускорения $\Delta \ddot{\xi}$ увеличивается до $0,032 \text{ м/с}^2$.

Для вычисления вертикального перемещения может быть использовано цифровое интегрирующее устройство, структурная схема которого приведена на рис. 5.

Отличительной особенностью условий функционирования данного устройства является то, что в его входном сигнале, поступающем с акселерометра, ориентированного вертикально, всегда имеется постоянная составляющая. Для ее компенсации устройство охвачено интегрирующей обратной связью, что позволяет обеспечить его работу длительное время без насыщения.

В результате перехода от дискретной передаточной функции к разностным уравнениям алгоритм цифрового интегрирующего устройства может быть записан в виде

$$\left. \begin{aligned} X1(n) &= D_1 X(n) - C_1 X1(n-1); \\ X2(n) &= X1(n) - X4(n); \\ X3(n) &= D_2 X2(n) - C_2 X3(n-1); \\ X4(n) &= A_1 X3(n) - A_0 X3(n-1) + X4(n-1); \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$D_1 = \frac{K_1 T_0}{T_1}; \quad C_1 = -e^{-\frac{T_0}{T_1}}; \quad D_2 = \frac{K_2 T_0}{T_2}; \quad C_2 = -e^{-\frac{T_0}{T_2}};$$

$$A_0 = \frac{T_0(T_3+1)T_3}{T_4(T_3-1)}; \quad A_1 = \frac{T_0(T_3+1)}{T_4},$$

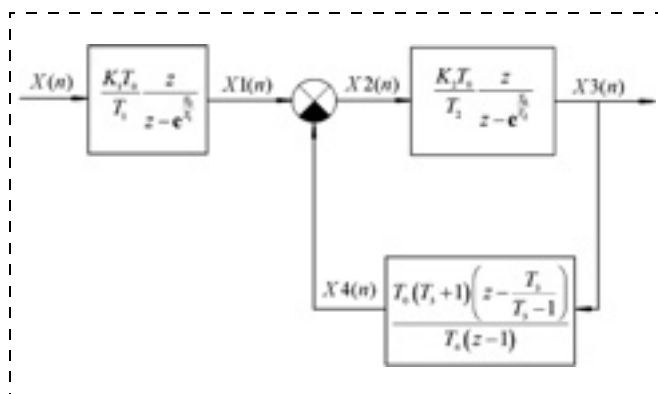


Рис. 5. Структурная схема цифрового интегрирующего устройства

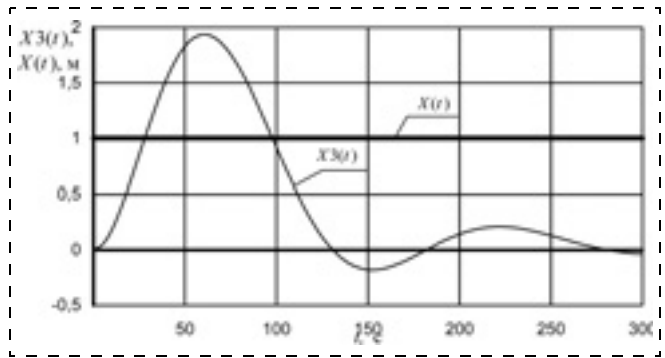


Рис. 6. Реакция цифрового интегрирующего устройства на единичное ступенчатое воздействие

где

$X(n)$ — значение оцифрованного сигнала, пропорциональное полному вектору ускорения;

$X1(n), X1(n-1)$ — значения сигнала на выходе первого дискретного аperiodического звена на текущем и предыдущем шаге интегрирования;

$X3(n), X3(n-1)$ — значения сигнала на выходе второго дискретного аperiodического звена на текущем и предыдущем шаге интегрирования;

$X4(n), X4(n-1)$ — значения сигнала на выходе дискретного изотропного звена обратной связи на текущем и предыдущем шаге интегрирования;

T_0 — период дискретизации сигнала;

K_1, K_2 — коэффициенты передачи первого и второго дискретных аperiodических звеньев;

T_1, T_2 — постоянные времени первого и второго дискретных аperiodических звеньев;

T_3, T_4 — постоянные времени дискретного изотропного звена.

Способность данного алгоритма компенсировать постоянную составляющую во входном сигнале показана на рис. 6, который представляет собой реакцию цифрового интегрирующего устройства на единичное ступенчатое воздействие. На рис. 6 $X(t)$ представляет собой единичное ступенчатое воздействие на входе интегрирующего устройства, а $X3(t)$ — вид сигнала на выходе интегрирующего устройства. Из рис. 6 видно, что выходной сигнал $X3(t)$ по окончании переходного процесса не содержит постоянной составляющей.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что данный алгоритм может выполнять интегрирование вертикального ускорения в течение длительного времени без насыщения интегратора.

Заключение

В работе рассмотрена система ориентации волномерного буя на основе трех акселерометров. Показано, что уменьшение методической погрешности определения углов ориентации достигается за счет применения микромеханических акселерометров.

Список литературы

1. Ривкин С. С., Береза А. Д. Гироскопическая стабилизация морских гравиметров. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 176 с.
2. Ривкин С. С. Стабилизация измерительных устройств на качающемся основании. М.: Наука. Редакция физико-математической литературы, 1978. 320 с.

3. Распопов В. Я., Иванов Ю. В., Малютин Д. М. Инерциальные чувствительные элементы. Часть II. Акселерометры (аналитический обзор) // Мир авионики. Журнал Российского авиаприборостроительного альянса. 2008. № 3. С. 32—45.
4. Кутуров А. Н., Малютин Д. М., Лыгин В. А., Мирошников И. В. Проектирование каналов чувствительных элементов индикаторного гиросtabilизатора геофизической аппаратуры // Оборонная техника. 1996. № 10—11. С. 41—45.

V. Ya. Raspopov¹, Head Chair, e-mail: tgupu@yandex.ru,
D. M. Malyutin¹, Professor, e-mail: tgupu@yandex.ru,
Yu. V. Ivanov¹, Professor, e-mail: tgupu@yandex.ru,
D. G. Gryazin², Head of Department, e-mail: gdg@mt.ifmo.ru

¹ Tula State University

² Concern CSRI Elektropribor, JSC

System of Orientation on Micromechanical Accelerometers

The navigation system, which is the part of the equipment of the waverider buoy, and which is used for the determination of the parameters of the unquiet sea, is considered in the work. The navigation system is intended for the determination of the angle of heel, the trim angle and the vertical movements of the buoy. The structure of the design of the navigation system on the base of the three accelerometers is considered. The constructive features of the waverider buoy allow to place the navigation system near the center of oscillation. In case of usage of the micromechanical accelerometers, one can place the accelerometers more precisely in the center of buoy oscillation, in comparison with the usage of the standard accelerometers, and therefore one can reduce the truncation error of the determination of the navigation angles and vertical movements. The correlation for the determination of the angle of heel, the trim angle and the vertical movements are given in the work, and also the errors of the determination of these parameters, caused by the declination of the place of the accelerometers arrangement from the center of the oscillation are calculated.

Keywords: system of orientation, micromechanical accelerometer, a roll, a trim

References

1. Rivkin S. S., Beresa A. D. *Giroscopicheskaja stabilizatsiya morskix gravimetrov*. M.: Nauka. Glavnaja redactsija fizico-matematicheskoi literatury, 1985. 176 p.
2. Rivkin S. S. *Stabilizatsija izmeritelnyx ustroystv na kachayushchemsja osnovanii*. M.: Nauka. Glavnaja redaczija fizico-matematicheskoi literaturi, 1978. 320 p.

3. Raspopov V. Ya., Ivanov Yu. V., Malyutin D. M. Inertialnye chuvstvitelnye elementy. Chast II. Akselerometry (analiticheskij obzor). *Mir avioniki. Gurnal rossiskogo aviapriBOROSTROITELNOGO aljansa*, 2008. N. 3. P. 32—45.
4. Kuturov A. N., Malyutin D. M., Ligin V. A., Mirosh-nichenko I. V. Proektirovanie kanalov chuvstvitelnyx elementov indikatornogo girosTABILIZATORA geofizicheskoi apparatury. *Oboronnaja texnika*. 1996. N. 10—11. P. 41—45.