HAID- W MIRPOCHCIEMHAI

TEXTILLE

№ 10(171) **♦** 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 изланий ВАК России.

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) Андриевский 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<u>.</u> 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.

Релакция:

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОЛ	[ЕРЖА	НИЕ

Издается с 1999 г.

нанотехнологии и зондовая микроскопия

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

элементы мнст

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

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2014

Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE

NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

Nº 10

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 Saurov 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. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Piatishev 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.microsistems.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

(171) 2014

Sitution macx

Published since November 1999

CONTENTS

Glukhova O. F. Kolesnikova A. S. Slenchenkov M. M. Terahertz Emitter

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Based on Single-Walled Nanotube Filled with Fullerenes
Sheshin E. P., Kolodyazhnyy A. Yu., Obiedkov A. M., Ketkov S. Yu., Kremlev K. V., Kaverin B. S., Semenov N. M. Investigation of Field Emission Properties of Radial-Oriented Multiwall Carbon Nanotube Arrays 7
SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST
Fedorov Yu. V., Mikhaylovich S. V. The Effect of Nanoheterostructure Parameters and Fabrication Technology on the Noise Properties of AlGaN/GaN HEMT
Voitsekhovskii A. V., Kulchitskii N. A., Melnikov A. A., Nesmelov S. N., Lozovoy K. A. Modern Methods of Creation of Structures with Ge/Si Quantum Dots
Sokolov L. V., Zhukov A. A., Parfenov N. M., Anurov A. E. Analysis of Modern Technologies Surround Microproteinuria Silicon for the Production of Sensitive Elements of Sensor and MEMS
Berezin V. M. The Manifestation of Quantum Size Effect in Electrical Conductance Thin Films of Carbon
Timoshkov Yu. V., Kurmashev V. I., Timoshkov V. Yu., Sakova A. A. Precision 3D-Microstructures by Liga-Like Technology for MEMS Components
Rekhviashvili S. Sh. Thermophysical Properties of Ideal Graphene at Low Temperatures
MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Akopyan V. A., Zakharov Yu. N., Parinov I. A., Labantsev Yu. A., Rozh-

kov E. V., Chebanenko V. A. Laboratory Sample of Set-up for Definition

of Active Element Characteristics of the Axial Type Piezoelectric Genera-

Syakina S. D., Sinev I. V., Smirnov A. V., Simakov V. V. Electrochemi-

cal Impedance of the Gas-Sensitive Microsystems based Polycrystalline

Чанотехнологии и зондовая микроскопия и эондовая микроскопия и эондовая микроскопия анотеснногову AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 53.097 53.043

О. Е. Глухова, д-р физ.-мат. наук, проф., А. С. Колесникова, канд. физ.-мат. наук, ассистент, М. М. Слепченков, к. физ.-мат. наук, ассистент,

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, e-mail: graphene@yandex.ru

ТЕРАГЕРЦОВЫЙ НАНОИЗЛУЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБКИ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ ФУЛЛЕРЕНАМИ

Поступила в редакцию 07.05.2014

Представлена новая математическая модель терагерцового излучателя на основе углеродной нанотрубки с инкапсулированными в нее молекулами фуллеренов. В качестве излучающего элемента в модели используется заряженный фуллерен C_{36} , совершающий колебания в потенциальной яме, созданной Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между молекулой C_{36} и цепочкой из трех фуллеренов C_{60} , связанных химическими связями между собой и со стенкой нанотрубки и располагающихся вблизи одного из краев трубки. Выявление режимов работы данного устройства осуществлялось методом молекулярной динамики в сочетании с методом сильной связи. В ходе исследования установлено, что терагерцовое излучение с частотой 0,6 TГц может быть достигнуто даже при отсутствии электрического поля за счет собственных колебаний молекулы C_{36} . Использование электрического поля напряженностью $1 \cdot 10^6$ В/см и сообщение фуллерену C_{36} заряда +5е позволяет расширить частотный диапазон излучателя.

Ключевые слова: наноизлучатель, терагерцовый диапазон частот, нанотрубка, заполненная фуллеренами, молекулярно-механический метод, потенциальная яма, электрическое поле

В последние годы интенсивно развивается направление исследований, связанное с созданием миниатюрных источников излучения волн терагерцового диапазона частот. Интерес к освоению данного диапазона частот обусловлен его широким применением в различных технологических сферах: спектроскопия дальнего ИК-диапазона; внутренняя и внешняя связь в интегральных схемах; химическое определение состава сложных соединений по их спектру; системы навигации; оптическая терагерцовая томография с высоким разрешением во времени (*T-ray imaging*) [1]. Особенно востребованной областью применения терагерцового излучения является оптическая топография по причине непрекращающегося интереса к разработке устройств обнаружения взрывчатых и наркотических веществ. Принимая во внимание высокую проникающую способность излучения в терагерцовом диапазоне, можно предположить, что терагерцовая спектроскопия и томография с высоким разрешением во времени могут стать оптимальным средством дистанционного зондирования.

Задача создания малогабаритных (~1 мкм) устройств высокой чувствительности, генерирующих терагерцовое излучение, может быть успешно ре-

шена с помощью использования углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве основной элементной базы. В настоящее время проектирование таких устройств осуществляется на основе двухслойных нанотрубок, где источником электромагнитных волн является внутренняя трубка, колеблющаяся в пространстве внешней [2]. Несмотря на почти баллистический транспорт электронов углеродные нанотрубки имеют очень высокое квантовое сопротивление (до ~13 кОм) [3, 4]. С этой точки зрения более перспективным является использование жгутов из УНТ [5] или многослойных УНТ [6]. Другим примером миниатюрного наноизлучателя является одностенная углеродная нанотрубка с инкапсулированным фуллереном С₆₀, который совершает колебания с гигагерцовой частотой в результате теплового движения [7].

В данной работе предложена модель излучателя терагерцового диапазона на основе индивидуального положительно заряженного фуллерена C_{36} , находящегося внутри углеродной нанотрубки диаметром 1,39 нм и длиной 6,16 нм, с одного из краев которой располагаются несколько фуллеренов C_{60} , химически связанных друг с другом и со стенкой трубки.

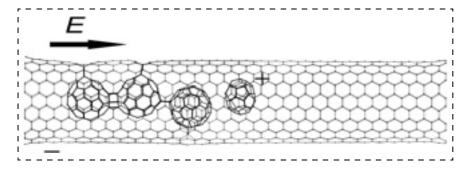


Рис. 1. Модель наноизлучателя: нанотрубка диаметром 1,39 нм и длиной 6,16 нм; цепочка из фуллеренов ${\rm C}_{60}$, химически связанных между собой и со стенкой нанотрубки; свободный заряженный фуллерен ${\rm C}_{36}$

Схематичное представление модели наноизлучателя дано на рис. 1. Углеродная нанотрубка, в которой протекает процесс излучения, может иметь любую атомную структуру как некиральную (zigzag, armchair), так и киральную. Заряженный +1e фуллерен C_{36} располагается в потенциальной яме рядом с цепочкой из трех фуллеренов C_{60} . Эти фуллерены С₆₀ связаны химическими связями друг с другом и со стенкой нанотрубки. Потенциальная яма образуется за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между заряженным фуллереном и цепочкой фуллеренов. Из потенциальной ямы заряженный фуллерен С₃₆ не может выйти без внешней вынуждающей силы, но может колебаться, управляемый внешним электрическим полем. Во внешнем электрическом поле фуллерен движется с некоторым ускорением по силовым линиям, излучая электромагнитные волны.

В процессе образования химических связей между нанотрубкой и фуллеренами C_{60} наблюдается деформация углеродной нанотрубки. Форма профиля потенциальной ямы в значительной степени определяется степенью этой деформации. Вид потенциальной ямы, энергетический профиль которой рассчитывался с помощью потенциала Морзе, представлен на рис 2. Из этого рисунка видно, что потенциальная яма имеет глубину 0,14 эВ. Необходимым условием обеспечения колебательного процесса одиночного фуллерена C_{36} под действием внешнего электрического поля является наличие по крайней мере двух объектов в фуллереновой цепочке, поскольку одиночный фуллерен C_{60} будет колебаться вместе с заряженным фуллереном C_{36} .

В настоящее время существует технология, позволяющая получать нанотрубки с фуллеренами, которые связаны химическими связями друг с другом и со стенкой нанотрубки. Эта технология заключается в обработке нанотрубок, заполненных фуллеренами, водородным газом [8]. Этот газ проникает внутрь нанотрубки, и при температуре 500...550 °C наблюдается образование химических связей между фуллеренами в цепочке, а также между нанотрубкой и фуллеренами. При этом некоторые фуллерены могут оставаться свободными, т. е. химически не связанными со стенкой нанотрубки и с другими фуллеренами.

Заряд фуллерену можно сообщить, поместив внутрь него положительный ион калия или лития. Это возможно, например, облучением фуллерита C_{60} пучком ионов лития с энергией до 30 эВ [9]. Также существует технология, позволяющая заряжать отдельные фуллерены до +3e и затем инкапсулировать их в УНТ [10]. Заряд +3e

фуллерену можно сообщить, поместив его на медную поверхность при температуре 77 К и выше. Фуллерен становится положительно заряженным в результате процесса перетекания заряда между его поверхностью и медной поверхностью.

В работе [11] показан способ, позволяющий зарядить фуллерен в пределах от +1e до +5e. Для этого фуллерены помещают в колбу, в которой их подвергают облучению многозарядными ионами. Луч формируется с помощью резонатора, работающего на циклотронном резонансе. При столкновении ионов с фуллереном один или более электронов покидают атомы фуллерена. Образованный таким образом положительно заряженный фуллерен может быть извлечен с помощью электрического поля.

В данной работе для разработки модели излучающего в терагерцовом диапазоне наноустройства была использована некиральная углеродная нанотрубка armchair, заполненная тремя полимеризовавшимися фуллеренами C_{60} . В качестве свободного положительно заряженного фуллерена, совершающего колебания в потенциальной яме, рассматривался фуллерен C_{36} . Моделирование колебаний C_{36}^+ в потенциальной яме осуществлялось с помощью метода молекулярной динамики в сочетании с методом сильной связи (molecular

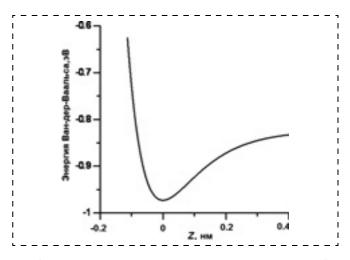


Рис. 2. Профиль потенциальной ямы заряженного фуллерена ${\rm C}_{36}$

dynamic tight-binding (MDTB)), подробно описанным в работе [12].

В результате расчетов было установлено, что в отсутствие внешнего электрического поля фуллерен С₃₆ будет совершать колебания внутри потенциальной ямы с собственной частотой 0,6 ТГц. Для выявления влияния внешнего электрического поля на поведение фуллерена С₃₆ была проведена серия численных экспериментов при значениях напряженности поля в диапазоне $1 \cdot 10^2 ... 1 \cdot 10^5$ В/см в течение 50 пс. Изначально фуллерену C_{36} был сообщен заряд +1e. Частота колебаний молекулы C₃₆ определялась по значению периода осцилляций. В ходе исследования было выявлено, что изменение напряженности поля в указанном выше диапазоне не приводит к увеличению частоты колебаний фуллерена, которая составляет 0,6 ТГц. Однако в результате сравнения полученных значений частоты колебаний молекулы С₃₆ с результатами численного моделирования колебаний заряженного фуллерена С₆₀ в потенциальной яме внутри углеродной нанотрубки той же конфигурации было установлено, что уменьшение размеров колеблющегося внутри потенциальной ямы объекта приводит к увеличению частоты излучения при меньшем заряде частицы и более слабых полях. Результаты исследования поведения фуллерена С₆₀ во внешнем электрическом поле на основе аналогичной модели излучающей системы представлены авторами в работе [13].

В рамках данного исследования было обнаружено, что характер колебаний молекулы C_{36} начинает изменяться под действием внешнего электрического поля, напряженность которого составляет не менее $1\cdot 10^4$ В/см. Траектория колебаний фуллерена C_{36} , несущего заряд +1e, при различных значениях напряженности внешнего электрического поля изображена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что колебания молекулы C_{36} при напряженностях поля $1\cdot 10^2$ и $1\cdot 10^3$ В/см идентичны (см. рис. 3, a и 3, b), а изменения в траектории колебаний появляются при напряженности поля $1\cdot 10^4$ В/см (см. рис. 3, b), начиная с временного интервала

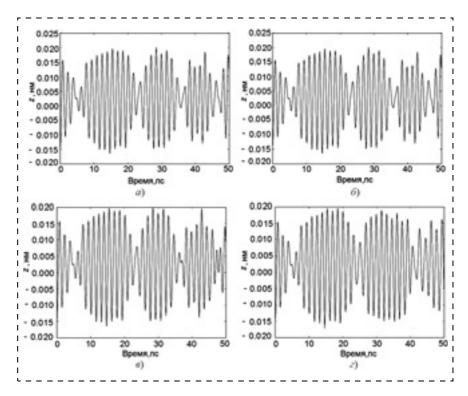


Рис. 3. Траектории движения фуллерена C_{36} , имеющего заряд $\pm 1e$, в потенциальной яме при различных значениях напряженности электрического поля: $a-1\cdot 10^2~\mathrm{B/cm};~\delta-1\cdot 10^3~\mathrm{B/cm};~\epsilon-1\cdot 10^4~\mathrm{B/cm};~\epsilon-1\cdot 10^5~\mathrm{B/cm}$

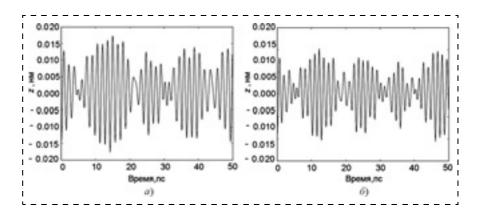


Рис. 4. Траектории движения фуллерена C_{36} в потенциальной яме при значениях напряженности электрического поля $1\cdot 10^6$ В/см:

a — при заряде фуллерена +1e; δ — при заряде фуллерена +5e

 \sim 35 пс. Следует отметить, что для всех рассматриваемых полей напряженностью от $1\cdot 10^2$ до $1\cdot 10^4$ В/см наблюдается уменьшение амплитуды колебаний фуллерена C_{36} на интервале 50 пс в моменты времени 5, 25, 35 пс и 45 пс, как показано на рис. 3. Такое снижение амплитуды колебаний наблюдается в момент вращения фуллерена C_{36} при движении в потенциальной яме.

Дополнительная серия численных экспериментов, симулирующих поведение заряженного до +1e фуллерена C_{36} в более сильных полях напряженностью $1 \cdot 10^6$ В/см, показала, что частота колебаний молекулы увеличивается до 0.66 ТГц (рис. 4, a).

При сообщении фуллерену заряда до +5e и приложении внешнего поля той же напряженности частота колебаний объекта увеличивается до 0.76 ТГц (рис. 4, 6).

Разработана новая модель терагерцового наноизлучателя, базирующаяся на углеродной нанотрубке с инкапсулированными фуллеренами. Излучающим элементом созданной системы является заряженный фуллерен С₃₆, помещенный в потенциальную яму, созданную Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между молекулой С₃₆ и цепочкой из трех фуллеренов С₆₀, которые связаны между собой и со стенкой нанотрубки. Под действием внешнего электрического поля заряженный фуллерен С₃₆ совершает колебания, сопровождающиеся излучением с терагерцовой частотой. Если электрическое поле отсутствует или его напряженность принимает значения в диапазоне $1 \cdot 10^2 ... 1 \cdot 10^5$ В/см, то заряженный фуллерен С₃₆ колеблется с собственной частотой 0,6 ТГц. Сравнение с результатами численного эксперимента, проведенного для заряженного фуллерена C_{60} на основе той же модели, показало, что уменьшение размеров колеблющегося объекта приводит к росту собственной частоты его колебаний.

Установлено, что увеличения частоты колебаний заряженного фуллерена C_{36} до 0,66 ТГц можно достичь путем увеличения электрического поля до $1\cdot 10^6$ В / см. Если нет технической возможности для дальнейшего увеличения напряженности электрического поля, аналогичные результаты можно получить за счет увеличения заряда фуллерена. Экспериментально доказано, что фуллерены можно заряжать до +5e [11]. В рамках данного исследования обнаружено, что при напряженности внешнего электрического поля $1\cdot 10^6$ В /см фуллерен C_{36} , несущий заряд +5e, будет колебаться с частотой 0,7 ТГц.

Предложенная модель наноизлучателя является новой. В ней не используются дополнительный подогрев, магнитное поле, переменное поле. Принцип ее работы базируется на явлении колебаний заряженной молекулы фуллерена в потенциальной яме внутри углеродной нанотрубки в

постоянном электрическом поле. Разработанный принцип управления частотой генерации излучения позволяет расширять функциональные режимы предлагаемого наноустройства.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 3.1155.2014/К.

Список литературы

- 1. Wang S., Zhang X.-C. Pulsed terahertz tomography // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37.
- 2. **Zhang Z., Li T.** Ultrafast Nano-Oscillators Based on Interlayer-Bridged Carbon Nanoscrolls // Nanoscale Research Letters. 2011. V. 6. P. 470.
- Hanson G. V. Fundamental Transmitting Properties of Carbon Nanotube Antennas.// IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 2005. V. 53. P. 3426—3434.
 Burke P. J., Li S., Yu Z. Quantative Theory of Nanowire
- 4. **Burke P. J., Li S., Yu Z.** Quantative Theory of Nanowire and Nanotube Antenna Performance // IEEE Trans. on Nanotechnology. 2006. V. 5. P. 314—334.
- 5. **Shuba M. V., Maksimenko S. A., Lakhtakia A.** Electromagnetic wave propagation in an almost circular bundle of closely packed metallic carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. 155407.
- 6. Shuba M. V., Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Thomsen C., Lakhtakia A. Theory of multiwalled carbon nanotubes as waveguides and antennas in the infrared and the visible regimes // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. 155403.
- 7. **Su H., Goddard W. A., Zhao Y.** Dynamic friction force in a carbon peapod oscillator // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 5691—5695.
- 8. Talyzin A. V., Luzani S. M., Anoshkin I. V., Nasibulin A. G., Jiang H., Kauppinen E. I. Hydrogen-driven collapse of C_{60} inside single-Walled Carbon nanotubes // Angew. Chem. 2012. V. 124. P. 4511—4515.
- 9. Krawez N., Gromov A., Tellgmann R., Campbell E. E. B. Electronic properties of novel materials // Progress in molecular nanostructures, 1998. P. 368.
- 10. Pai W. W., Jeng H. T., Cheng C. M., et. al. Electron Doping of a C_{60} Monolayer on Cu(111) via Interface Reconstruction // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 036103-1-036103-4.
- 11. **Reinhed P.** Ionization of fullerene monomers, dimers, and larger clusters by highly-chargedion impact // Department of physics Stockholm University, 2007. P. 67.
- 12. **Glukhova O. E.** Dimerization of miniature C_{20} and C_{28} fullerenes in nanoautoclave // Journal of Molecular Modeling. 2011. V. 17. P. 573—576.
- 13. Glukhova O. E., Nefedov I. S., Kolesnikova A. S., Slepchenkov M. M., Terentev O. A., Shunaev V. V. Development of the terahertz emitter model based on nanopeapod in terms of biomedical applications // Proc. of SPIE, Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications. 2013. V. 859611.

O. E. Glukhova, A. S. Kolesnikova, M. M. Slepchenkov,

Saratov State University, Saratov, e-mail: graphene@yandex.ru

Terahertz Emitter Based on Single-Walled Nanotube Filled with Fullerenes

A new mathematical model of terahertz emitter based on carbon nanotubes is presented. The C_{60} fullerenes connected by chemical bonds with the wall nanotubes and among themselves, forming a chain, are located at one edge of the nanotube. Charged fullerene C_{36} is located next to this chain. Investigation of modes of the device was carried out by molecular dynamic tight-binding (MDTB). It was carried out the search of conditions under which terahertz frequencies was observed. It is shown that nanoemitter has nanometer dimensions. It has been established that the terahertz radiation is observed at a frequency of 0,6 THz, when there is no electric field. This frequency may increase when the electric field initial is equal of $1 \cdot 10^6$ V/cm and fullerene C_{36} is charged +5e.

Keywords: nanoemitter, terahertz range of frequency, carbon nanotube filled with fullerenes, molecular-mechanical model, potential well, external electric field

References

- Wang S. and Zhang X.-C. Pulsed terahertz tomography.
 Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37.
 Zhang Z., Li T. Ultrafast Nano-Oscillators Based on In-
- 2. **Zhang Z., Li T.** Ultrafast Nano-Oscillators Based on Interlayer-Bridged Carbon Nanoscrolls. *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6. P. 470.
- 3. **Hanson G. V.** Fundamental Transmitting Properties of Carbon Nanotube Antennas. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 2005. V. 53. P. 3426—3434.
- 4. **Burke P. J., Li S., and Yu Z.** Quantative Theory of Nanowire and Nanotube Antenna Performance. *IEEE Trans. on Nanotechnology*, 2006, V. 5. P. 314—334
- Nanotechnology. 2006. V. 5. P. 314—334. 5. **Shuba M. V., Maksimenko S. A., Lakhtakia A.** Electromagnetic wave propagation in an almost circular bundle of closely packed metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2007. V. 76. 155407.
- 6. Shuba M. V., Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Thomsen C., Lakhtakia A. Theory of multiwalled carbon nanotubes as waveguides and antennas in the infrared and the visible regimes. *Phys. Rev. B.* 2009, V. 79, 155403
- visible regimes. *Phys. Rev. B*, 2009. V. 79. 155403
 7. **Su H., Goddard W. A., Zhao Y.** Dynamic friction force in a carbon peapod oscillator. *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 5691—5695.

- 8. Talyzin A. V., Luzani S. M., Anoshkin I. V., Nasibulin A. G., Jiang H., Kauppinen E. I. Hydrogen-driven collapse of C₆₀ inside single-Walled Carbon nanotubes. *Angew. Chem.* 2012. V. 124. P. 4511–4515.
- 9. Krawez N., Gromov A., Tellgmann R., Campbell E. E. B. Electronic properties of novel materials. *Progress in molecular nanostructures*. 1998. P. 368.
- 10. **Pai W. W., Jeng H. T., Cheng C. M.** et. al. Electron Doping of a C₆₀ Monolayer on Cu(111) via Interface Reconstruction. *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 036103—1—036103—4.
- 11. **Reinhed P.** Ionization of fullerene monomers, dimers, and larger clusters by highly-chargedion impact. Department of physics Stockholm University, 2007. P. 67.
- 12. **Glukhova O. E.** Dimerization of miniature C_{20} and C_{28} fullerenes in nanoautoclave. *Journal of Molecular Modeling*. 2011. V. 17. P. 573—576.
- 13. Glukhova O. E., Nefedov I. S., Kolesnikova A. S., Slepchenkov M. M., Terentev O. A., Shunaev V. V. Development of the terahertz emitter model based on nanopeapod in terms of biomedical applications. *Proc. of SPIE, Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles and Molecular Probes for Biomedical Applications.* 2013. V. 859611.

УДК 546.26, 537.533.2

- **Е. П. Шешин**¹, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: sheshin.ep@mipt.ru, **А. Ю. Колодяжный**¹, студент, e-mail: kolodyazhnyj@gmail.com, **А. М. Объедков**^{2, 3}, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., e-mail: amo@iomc.ras.ru, **С. Ю. Кетков**^{2, 3}, д-р хим. наук, зав. лаб., e-mail: sketkov@iomc.ras.ru,
- **К. В. Кремлев^{2, 3}**, мл. науч. сотр., аспирант, e-mail: kkremlev@mail.ru, **Б. С. Каверин²**, канд. физ.-мат. наук. вед. науч. сотр., e-mail: kav@iomc.ras.ru, **H. M. Семенов²**, науч. сотр.
- 1 Московский физико-технический институт, Московская обл., г. Долгопрудный,
- 2 Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород,
- 3 Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ МАССИВОВ РАДИАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 29.05.2014

Описаны разработанная технология получения и выделения свободных, выровненных по толщине массивов ориентированных многостенных углеродных нанотрубок в виде макроцилиндров, и работы, проведенные по доработке методики исследования автоэмиссионных свойств различных материалов для данных образцов.

Ключевые слова: массивы ориентированных многостенных углеродных нанотрубок, автоэмиссионные свойства материалов

Введение

Область возможного применения автоэмиссионных катодов чрезвычайно широка — от специфических электровакуумных приборов до эффективных источников света различного назначения, что обусловлено следующими достоинствами автоэлектронной эмиссии: отсутствие греющихся частей; высокая плотность тока (10³...10⁶ A/cм²), устойчивость тока к колебаниям температуры и к внешней радиации; низкая инерционность при изменении напряжения; высокая крутизна вольт-

амперной характеристики, вследствие экспоненциальной зависимости между током и напряжением.

В настоящее время активно ведутся исследования автоэмиссионных свойств различных материалов в целях их практического использования. Особое место в этих исследованиях занимают углеродные материалы [1], в том числе углеродные нанотрубки (УНТ).

Большие надежды возлагаются на автоэмиссионные катоды (АЭК) из УНТ. Однако до настоящего времени выпуск этих приборов был весьма ограничен ввиду специфических требований к таким качествам катода, как стабильность и равномерность автоэмиссионного изображения, низкое напряжение включения, стабильность эмиссионного тока. Предлагалось множество вариантов изготовления АЭК, но они не были достаточно технологичными для серийного производства.

Перспективным методом создания АЭК является синтез макроцилиндров со стенками из массива радиально-ориентированных многостенных УНТ (МУНТ).

Методика синтеза радиально-ориентированных массивов многостенных углеродных нанотрубок

Синтез макроцилиндров со стенками из массива радиально-ориентированных МУНТ проводили по методике, ранее подробно описанной в работах [2, 3]. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен, газ-носитель — аргон (при атмосферном давлении, скорость потока — $550 \text{ см}^3/\text{мин}$), температура пиролиза — 850 °C, температура печи испарителя ферроцена — 105 °C. В печи испарителя из кварцевой лодочки происходит непрерывная возгонка ферроцена, пары которого совместно с парами толуола, поступающего из барботера, током аргона переносятся в горячую зону основной реакционной печи. В центре реакционной печи имеется зона стабильной температуры (850 °C), равная примерно 5 см, в которой на кварцевой цилиндрической подложке происходит формирование полых макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. Время синтеза для получения устойчивых цилиндров составляло 5...7 ч. По окончании синтеза кварцевый вкладыш вместе с сформированным внутри него макроцилиндром помещали в раствор плавиковой кислоты для выделения макроцилиндра. После непродолжительного травления макроцилиндр легко извлекали из кварцевого вкладыша и затем многократно промывали дистиллированной водой в ультразвуковой мойке (УЗВ "Кристалл 5") от следов плавиковой

кислоты. Затем цилиндр сушили при температуре 105 °C и полировали его торцы. Такие цилиндры в свободном состоянии оказались устойчивыми к различным механическим воздействиям, ими можно было манипулировать, и под действием ультразвуковой обработки они не разрушались. Внешний диаметр макроцилиндров составлял 17 или 20 мм в зависимости от внутреннего диаметра кварцевого вкладыша, на стенках которого и происходил рост массива радиально-ориентированных МУНТ. Длина макроцилиндра после полировки его торцов достигала 45 мм, масса в зависимости от времени осаждения (5...7 ч) — до 3,2 г, толщина стенок до 3,3 мм. На рис. 1 представлена фотография опытного образца макроцилиндра, полученного в ходе шестичасового процесса осаждения.

Макроцилиндр привлекателен тем, что, по существу, представляет простейшее из устройств, которое удается создать исключительно за счет процессов самоорганизации МУНТ в процессе их роста на цилиндрической кварцевой подложке. Ранее проведенные нами исследования показали, что структура макроцилиндра имеет сложное строение, и было выделено четыре области, в которых наблюдаются отличия в строении макроцилиндра [3]. Плотность МУНТ в массиве порядка $5 \cdot 10^8$ 1/см². Средний диаметр МУНТ около 70 нм. Основными железосодержащими фазами, инкапсулированными внутри нанотрубок, являются твердые растворы α -Fe(C), γ -Fe и карбид железа Fe₃C.

На рис. 2 и 3 приведены РЭМ-микрофотографии с различным разрешением торца макроцилиндра, характеризующие структуру его стенок.

Из микрофотографий, представленных на рис. 2 и рис. 3, видно, что стенки макроцилиндра состоят из радиально-ориентированных, плотно упакованных МУНТ и пучков МУНТ. Исследования морфологии поверхности и торцов макроцилиндров проведены на растровом электронном микроскопе Supra 50 VP фирмы ZEISS.

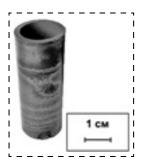


Рис. 1. Фотография макроцилиндра со стенками из радиально-ориентированных МУНТ, полученного при осаждении в течение 6 ч

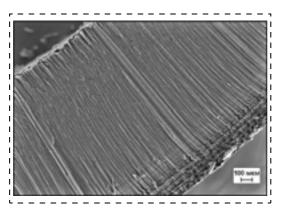


Рис. 2. РЭМ-микрофотография торцевой поверхности макроцилиндра

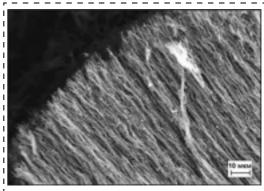


Рис. 3. РЭМ-микрофотография торцевой поверхности макропилиндра

Методика исследования автоэмиссионных свойств массивов радиально-ориентированных многостенных углеродных нанотрубок

От исходных цилиндров были отрезаны по два колечка высотой 1 см, из которых была собрана конструкция, представленная на рис. 4.

Исследование проводили в вакуумной камере при давлении остаточных газов $\sim 10^{-6}$ Торр. Образцы были включены в диодном режиме. В качестве анодного контакта была использована никелевая трубка с внешним диаметром 5 мм. Таким образом, расстояние анод—катод для всех образцов в ходе проведения экспериментов составляло ~ 5 мм.

Во время проведения исследования на анод подавалось напряжение положительной полярности в диапазоне от 0 до 4 кВ, образцы 1—4 были заземлены. В ходе эксперимента фиксировалось приложенное к аноду напряжение, а также эмиссионный ток между анодом и каждым из образцов.

Для получения начальных сведений об автоэмиссионных свойствах и структуре эмитирующей поверхности исследуемых образцов с них были сняты ВАХ, представленные на рис. 5. Чтобы исключить возможность разрушения эмиссионных центров вследствие слишком высокой плотности эмиссионного тока, его значение не превышало 50 мкА.

Известно, что существенные результаты по стабилизации тока АЭК из углеродных материалов дает предварительная токовая тренировка. С физической точки зрения при токовой тренировке происходит разрушение нестабильных участков углеродного волокна и выделение "скелетной" структуры [4]. Было отмечено, что после тренировки микроструктура рабочей поверхности, а, следовательно, и стабильность эмиссионного тока релаксирует к некоторому оптимальному значению [5].

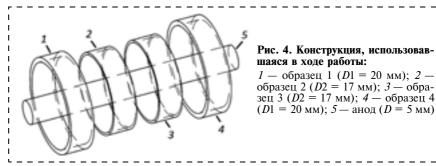


Рис. 5. ВАХ исследуемых образцов до проведения токовой тренировки

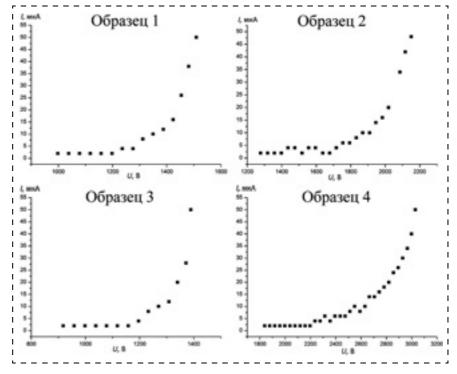


Рис. 6. ВАХ исследуемых образцов после проведения токовой тренировки (50 мкА)

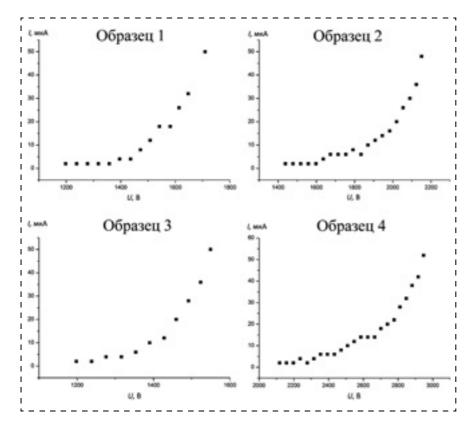


Рис. 7. ВАХ исследуемых образцов после проведения токовой тренировки (50 мкА)

Данные о площади эмитирующей поверхности S и форм-факторе β исследуемых образцов

Об- разец	Условия	<i>S</i> , м ²	β, 1/м
	До токовой тренировки	$1,52 \cdot 10^{-15}$	6,46 · 10 ⁶
1	После токовой тренировки (50 мкА)	$3,04 \cdot 10^{-10}$	2,52 · 10 ⁶
	После токовой тренировки (100 мкА)	$1,25 \cdot 10^{-13}$	3,67 · 10 ⁶
	До токовой тренировки	$2,49 \cdot 10^{-13}$	4,47 · 10 ⁶
2	После токовой тренировки (50 мкА)	$1,70 \cdot 10^{-13}$	2,83 · 10 ⁶
	После токовой тренировки (100 мкА)	$7,44 \cdot 10^{-15}$	3,68 · 10 ⁶
	До токовой тренировки	$1,20\cdot 10^{-16}$	9,20 · 10 ⁶
3	После токовой тренировки (50 мкА)	2,98 · 10 ⁻⁰⁹	2,42 · 10 ⁶
	После токовой тренировки (100 мкА)	$1,48 \cdot 10^{-12}$	3,35 · 10 ⁶
	До токовой тренировки	$6,60 \cdot 10^{-14}$	$2,17 \cdot 10^6$
4	После токовой тренировки (50 мкА)	5,80 · 10 ⁻¹⁴	2,19·10 ⁶
	После токовой тренировки (100 мкА)	$6,26 \cdot 10^{-14}$	2,24 · 10 ⁶

С этой целью перед дальнейшими исследованиями была проведена токовая тренировка всех АЭК при фиксированном значении токоотбора (~50 мкА) в течение 30 мин. По окончании токовой тренировки со всех образцов снова были сняты ВАХ, представленные на рис. 6.

После этого для каждого образца снова была проведена токовая тренировка в течение часа, при этом ток I был увеличен до 100 мкА. Для изучения влияния больших токов на структуру эмитирующей поверхности образцов с них снова были сняты BAX, представленные на рис. 7.

У образцов 1—3 наблюдается заметное увеличение напряжения на аноде, необходимого для достижения эмиссионного тока в 50 мкА. Это говорит о значительной перестройке эмиссионной поверхности образцов. Лишь у образца 4 наблюдается уменьшение напряжения на аноде, необ-

ходимого для достижения эмиссионного тока в 50 мкА, что говорит об оптимизации микроструктуры его рабочей поверхности.

Выводы

Согласно теории Фаулера—Нордгейма [6], из зависимости плотности эмиссионного тока от напряженности электрического поля можно определить такие параметры автокатода, как площадь его эмитирующей поверхности и форм-фактор. Поэтому в ходе проведения исследований с АЭК периодически снимали ВАХ, что позволяло быстро выявить произошедшие с его эмитирующей поверхностью изменения.

По данным, полученным из ВАХ, были вычислены площади эмитирующей поверхности S и форм-фактор β исследуемых образцов, представленные в таблице. При этом работа выхода электронов ϕ была принята равной 4,5 эВ.

У образцов 1, 2 значения площади эмитирующей поверхности S по окончании исследований уменьшились на 2—3 порядка, при этом значения форм-фактора β увеличились. У образца же 4 площадь эмитирующей поверхности S и форм-фактор β после проведения исследований остались неизменными.

Так как характеристики образца 4 отличаются хорошей стабильностью, такие изменения в значениях площади эмитирующей поверхности S и

форм-фактора β образцов 1 —3 могут говорить об их недостаточной чистоте.

Таким образом, макроцилиндры со стенками из массива радиально-ориентированных МУНТ позволяют получить стабильные и энергоэффективные приборы, использующие в качестве источника свободных электронов АЭК, однако требуются дальнейшие исследования, в ходе которых необходимо уделить большее внимание чистоте образцов, а также разработать оптимальную конструкцию АЭК на их основе.

Работа выполнена в рамках проекта 14-13-00832, поддержанного Российским научным фондом.

Список литературы

1. Kroto H. W., Heath J. R., O' Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene // Nature. 1985. No 318. P. 162.

- 2. Кириллов А. И., Объедков А. М., Егоров В. А., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Семенов Н. М., Лопатина Т. И., Гусев С. А., Мансфельд А. Д. Создание с помощью MOCVD-технологии наноструктурированных композиционных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок // Нанотехника. 2011. № 1. С. 72—78.
- 3. Объедков А. М., Каверин Б. С., Егоров В. А., Семенов Н. М., Кетков С. Ю., Домрачев Г. А., Кремлев К. В., Гусев С. А., Перевезенцев В. Н., Москвичев А. Н., Москвичев А. А., Родионов А. С. Макроцилиндры на основе радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок // Письма о материалах. 2012. Т. 2. С. 152—156.
- 4. **Бондаренко Б. В., Рыбаков Ю. Л., Шешин Е. П.** Автоэлектронная эмиссия углеродного волокна // Радиотехника и электроника. 1982. Т. 27, Вып. 8. С. 1593.
- 5. **Бондаренко Б. В., Шешин Е. П.** и др. Исследование эрозии углеродных автокатодов в камере РЭМ // Электронная техника. ЭРГП. 1986. Т. 4. Вып. 3. С. 8—12.
- 6. **Fowler R. H., Nordheim L. W.** Electron emission in intense electric fields // Proc. Roy. Soc. 1928. A119. P. 173—181.
- E. P. Sheshin¹, Professor, e-mail: sheshin.ep@mipt.ru, A. Yu. Kolodyazhnyy¹, Student, e-mail: kolodyazhnyj@gmail.com,
- **A. M. Obiedkov^{2, 3}**, Leading Researcher, e-mail: amo@iomc.ras.ru, **S. Yu. Ketkov^{2, 3}**, Head of Laboratory,
- e-mail: sketkov@iomc.ras.ru, K. V. Kremlev^{2, 3}, Junior Researcher, PhD Student, e-mail: kkremlev@mail.ru,
- B. S. Kaverin², Leading Researcher, e-mail: kav@iomc.ras.ru, N. M. Semenov², Researcher
- ¹ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudnyj, Russia, 141707, Institutskij per., 9
- ² G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia, 603950, Tropinina Street, 49, GSP-445
- ³ The Nizhny Novgorod state university of N. I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, Russia, 603950, Gagarin Avenue, 23

Investigation of Field Emission Properties of Radial-Oriented Multiwall Carbon Nanotube Arrays

The technology for preparation and isolation of constant-thickness macrocylinders consisting of oriented multiwall carbon nanotubes has been developed. Macrocylinder is attractive because, in essence, it is the simplest of devices, which can be created solely through the processes of self-organization of MCNTs in the process of growth in a cylindrical quartz substrate. Previously, our studies showed that the structure of macrocylinder has a complex structure, and were allocated to four areas in which there are differences in the structure.

The methods for investigation of field emission properties of the samples obtained from these macrocylinders have been worked out. It is known that current practice in the stabilization of the emission current from carbon materials gives significant results preliminary. From a physical point of view, the current training is the destruction of fragile sites of carbon fiber and the allocation of "skeletal" structure. It was noted that after training the working surface of the microstructure and consequently the stability of the emission current relaxes to some optimum value.

For this purpose, before further studies the current practice of field emission cathodes at a fixed current value (~50 mA) during 30 minutes were conducted. At the end of the current training with all the samples were again removed CVC.

Keywords: multi-walled carbon nanotube oriented arrays, field emission properties of materials

References

- 1. **Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.** C₆₀: Buckmmsterlullerene. *Nature*. 1985. N 318. P. 162.
- 2. Kirillov A. I., Obiedkov A. M., Egorov V. A., Domrachev G. A., Kayerin B. S., Semenov N. M., Lopatina T. I., Gusev S. A., Mansfel'd A. D. Sozdanie s pomoshh'ju MOCVD-tihnologii nanostrukturirovannyh kompozicionnyh materialov na osnove mnogostennyh uglerodnyh nanotrubok. *Nanotechnika*. 2011. N. 1. P. 72—78.
- 3. Obiedkov A. M., Kaverin B. S., Egorov V. A., Semenov N. M., Ketkov S. Ju., Domrachev G. A., Kremlev K. V.,
- **Gusev S. A., Perevezencev V. N., Moskvichev A. N., Moskvichev A. A., Rodionov A. S.** Makrocilindry na osnove radial'no orientirovannyh mnogostennyh uglerodhyh nanotrubok. *Pis'ma o materialah.* 2012. V. 2. P. 152—156.
- 4. **Bondarenko B. V., Rybakov Ju. L., Sheshin E. P.** Avtojelektronnaja jemissija uglerodnogo volokna. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 1982. V. 27. P. 1593.
- 5. **Bondarenko B. V., Sheshin E. P.** i dr. Issledovanie jerozii uglerodnyh avtokatodov v kamere RJeM. *Elektronnaja tekhnika*. 1986. V. 4. P. 8—12.
- 6. **Fowler R. H., Nordheim L. W.** Electron emission in intense electric fields. *Proc. Roy. Soc.* 1928. A119. P. 173—181.

MATEPИAЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ MHCT SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УЛК 621.382.323

Ю. В. Фёдоров, гл. конструктор, зам. директора по НИОКР, **С. В. Михайлович**, мл. науч. сотр., e-mail: sergey_iuhfse@mail.ru

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН), г. Москва

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ШУМОВЫЕ СВОЙСТВА Algan/Gan Hemt

Поступила в редакцию 14.04.2014

Представлены результаты исследования СВЧ и шумовых параметров AlGaN/GaN HEMT, изготовленных на различных наногетероструктурах по разным технологическим маршрутам. Показано, что уменьшение толщины барьерного слоя наногетероструктуры AlGaN/GaN до 10 нм и менее приводит к снижению коэффициента шума AlGaN/GaN HEMT.

Ключевые слова: моделирование, нитриды, наногетероструктуры, НЕМТ, шумовая модель

Введение

Преимущество применения полевых транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT — high electron mobility transistor) на наногетероструктурах AlGaN/GaN в усилителях мощности СВЧ и КВЧ диапазонов в настоящее время не вызывает сомнений, однако влияние параметров наногетероструктур и технологии изготовления на их шумовые свойства еще мало изучены, особенно на частотах выше 30 ГГц.

Теория

Общепринятые подходы к изучению шумовых характеристик устройства в основном сводятся к добавлению источников шума к его малосигнальной эквивалентной схеме [1-3]. В работе, развитой R. A. Pucel et al. [1], помимо теплового шума, генерируемого паразитными сопротивлениями затвора, стока и истока, используются еще два взаимно коррелирующих источника. Для описания характеристик шума прибора необходимо знать его эквивалентную схему и три параметра Р, R и C, которые не зависят от частоты. Несмотря на то, что этот подход хорошо описывает частотное поведение шума, его три параметра Р, R и С очень сложно связать с параметрами гетероструктуры AlGaN/GaN. Также довольно часто используется полуэмпирический подход, предложенный Фукуи [2]. Однако он не объясняет механизм генерации шума внутри устройства, поскольку используемый в выражении подгоночный параметр не имеет физического смысла. И наконец, в работе М. В. Поспешальского [3], помимо теплового шума, генерируемого паразитными сопротивлениями, используются еще два источника теплового шума с температурами T_g и T_d , связанными с сопротивлениями R_{gs} и R_{ds} соответственно (рис. 1). Шумовая температура T_g примерно соответствует температуре устройства, в то время как T_d имеет значение несколько тысяч кельвинов и связана с источником

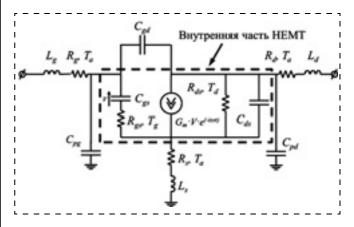


Рис. 1. Малосигнальная эквивалентная схема НЕМТ (шумовая модель Поспешальского [3])

шума в канале гетероструктуры. Данная модель является наиболее подходящей для определения влияния параметров гетероструктур AlGaN/GaN на шумовые свойства HEMT.

В соответствии с общей теорией шума в представлении четырехполюсника [4] выражение для минимального коэффициента шума (F_{\min}) описывается формулой

$$F_{\min} = 1 + 2(R_n G_{cor} + \sqrt{R_n G_n + (R_n G_{cor})^2}),$$
 (1)

где R_n — эквивалентное шумовое сопротивление; G_n — эквивалентная шумовая проводимость; G_{cor} — действительная часть комплексной корреляционной проводимости. Коэффициент шума в логарифмическом масштабе определяется как $NF_{\min} = 10\log_{10}F_{\min}$ [дБ].

Выразив (1) через безразмерные параметры $X=R_nG_{cor}$ и $\gamma=G_n/G_{cor}$ получим

$$F_{\min} = 1 + 2(X + \sqrt{X\gamma + X^2}).$$
 (2)

В теории Поспешальского:

$$X = \left(\frac{\omega C_{gs}}{G_m}\right)^2 \frac{R_{gs}}{R_{ds}} \frac{T_d}{T_0} = \left(\frac{f}{f_C}\right)^2 \frac{R_{gs}}{R_{ds}} \frac{T_d}{T_0},$$

$$\gamma = \frac{T_g}{T_0} \approx 1,$$
(3)

где $\omega=2\pi f$ — рабочая частота устройства; $f_C==G_m/2\pi C_{gs}$ — максимальная частота усиления по току внутренней части НЕМТ; G_m — внутренняя крутизна; C_{gs} — емкость затвор—исток; R_{gs} — сопротивление обедненной области канала; R_{ds} — выходное сопротивление между стоком и истоком; T_g и T_d — температура электронного газа в электрических полях, перпендикулярном и параллельном каналу транзистора; $T_0=290~{\rm K}$ — стандартная температура.

Для выявления зависимости NF_{\min} от конструкции гетероструктуры нами была использована работа [5], в которой авторы на основе обработки многочисленных экспериментальных результатов для HEMT на гетероструктурах AlGaN/GaN установили эмпирическую зависимость между частотой отсечки транзистора по току f_T , длиной затвора L_G и толщиной барьера гетероструктуры t_{bar} в следующем виде:

$$f_T = \frac{19.8}{L_C + 5.1 t_{bar}} [\Gamma \Gamma \Pi].$$
 (4)

Там же была показана экспериментальная зависимость сопротивления сток—исток R_{ds} от аспект-

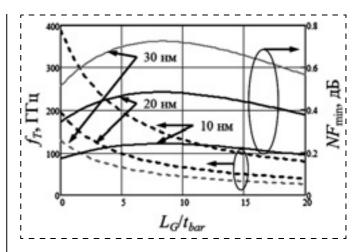


Рис. 2. Зависимость f_T и NF_{\min} от аспектного отношения L_G/t_{bar} для разных толщин барьерного слоя t_{bar}

ного отношения L_G/t_{bar} , которая нами была аппроксимирована выражением

$$R_{ds} = 65 \cdot 10^{0.065 L_G/t_{bar}} \text{ [OM]}.$$

Подстановкой выражений (4) и (5) в (3) и (2) нами была выявлена и проанализирована связь NF_{\min} внутреннего транзистора с толщиной барьера гетероструктуры и аспектным отношением L_G/t_{bar} на частоте 35 ГГц. Оказалось, что уменьшение толщины барьера приводит к снижению NF_{\min} , однако его зависимость от аспектного отношения L_G/t_{bar} носит немонотонный характер, т. е. наблюдается пологий максимум в области $L_G/t_{bar}=8...10$ для всех значений t_{bar} (рис. 2).

Этот максимум, по-видимому, получается вследствие конкуренции двух параметров f_T и R_{ds} , поскольку они входят в знаменатель формулы (3) в виде произведения $f_C^2 R_{ds}$, а при увеличении аспектного отношения L_G/t_{bar} частота отсечки f_C уменьшается, в то время как сопротивление R_{ds} растет.

Явно характер зависимости NF_{\min} внутреннего транзистора от толщины барьера показан на рис. 3. Видно, что расчетные значения NF_{\min} лежат на кривой, определяемой выражением (2), в соответствующих областях, причем меньшим значениям t_{bar} однозначно соответствуют меньшие значения NF_{\min} .

Таким образом, на основании обработки эмпирических данных работы [5] нами было установлено, что уменьшение толщины барьера должно приводить к снижению NF_{\min} внутренней части HEMT. Это явление кардинально отличает AlGaN/GaN HEMT от аналогичных приборов на арсенидных структурах и требует детального изучения.

Другой немаловажной особенностью HEMT на AlGaN/GaN является температурное поведение коэффициента шума. Авторами работы [6] было

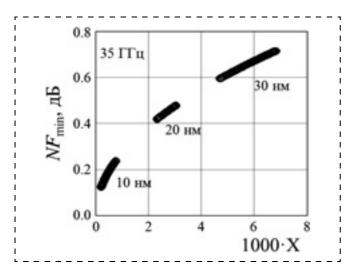


Рис. 3. Расчетная зависимость NF_{\min} от X для различных толщин барьерного слоя 10, 20 и 30 нм в диапазоне изменений $L_G=0.05...0.2$ мкм

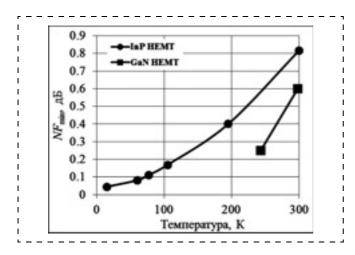


Рис. 4. Минимальный коэффициент шума в зависимости от температуры для InP HEMT [7] и для GaN HEMT [6]

показано, что охлаждение прибора на 55 K приводит к снижению NF_{\min} на 0,4 дБ, т. е. с коэффициентом примерно 0,007 дБ/K, что в 1,75 раза больше чем у InP HEMT (0,004 дБ/K) [7] (рис. 4). Такое резкое снижение NF_{\min} не удается объяснить уменьшением доли теплового шума от паразитных сопротивлений затвора, стока и истока.

Описанные выше рассуждения указывают на то, что, несмотря на использование общей теории шума, AlGaN/GaN HEMT имеет принципиально иной механизм генерации шума в канале гетероструктуры, требующий глубокого изучения.

Постановка эксперимента

Для проверки сделанных выше предположений было проведено комплексное исследование СВЧ параметров НЕМТ с шириной затвора $W_G = 2 \times 50$ мкм, изготовленных на гетероструктурах с различной толщиной барьера t_{bar} на под-

ложках из сапфира и SiC (см. таблицу). В целях установления корреляции NF_{\min} с параметрами гетероструктур и транзисторов были выбраны различные варианты технологии их изготовления:

- 1) вариант $T\Pi 1$: изготовление "невжигаемых" омических контактов, изготовление грибообразного затвора, общая пассивация методом PECVD (Si₃N₄, 170 нм);
- 2) вариант ТП2: изготовление "вжигаемых" омических контактов, пассивация методом PECVD (Si_3N_4 , 50 нм), травление подзатворной щели, изготовление грибообразного затвора, общая пассивация методом PECVD (Si_3N_4 , 120 нм);
- 3) вариант $T\Pi 3$: пассивация в камере роста установки МЛЭ (in-situ, $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$, 20 нм), изготовление "невжигаемых" омических контактов, травление подзатворной щели, изготовление грибообразного затвора, общая пассивация методом PECVD ($\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$, 150 нм).

Методика обработки результатов измерений

Для сравнения СВЧ и шумовых параметров изготовленных НЕМТ использовали малосигнальную шумовую модель Поспешальского (см. рис. 1), значения элементов которой определяли с помощью численной оптимизации симплекс-методом в среде Micro Wave Office (MWO). В качестве исходных данных использовали измеренные S-параметры HEMT, а также частотные зависимости NF (50 Ом), H_{21} , максимального номинального коэффициента усиления (MaxGain) и коэффициента усиления по Мейсону (Mason's Gain) в диапазоне 0,1...67 ГГц. Для большей привязки алгоритма численной оптимизации к результатам измерений был введен ряд дополнительных условий, в частности, на соответствие определенных из измерений и вычисленных по формулам (6) и (7), исходя из параметров эквивалентной схемы (см. рис. 1), значений предельной частоты усиления по току f_T и максимальной частоты генерации f_{max} :

$$\begin{split} f_T &= \\ &= \frac{f_C}{1 + \frac{R_g + R_s}{R_{ds}} + \frac{C_{gd}}{C_{gs}} (1 + G_m(R_s + R_d)) + \frac{C_{pg}}{C_{gs}} (1 + G_m R_s)} \,; \, (6) \end{split}$$

$$f_{\text{max}} = \frac{f_T}{\sqrt{\frac{R_g + R_s + R_{gs}}{R_{ds}} + \frac{C_{gd}}{C_{gs}} \left(\frac{C_{gd}}{C_{gs}} + G_m(R_s + R_{gs})\right)}}, \quad (7)$$

где $f_C = G_m/2\pi C_{gs}$ — максимальная частота усиления по току внутренней части НЕМТ; G_m — внутренняя крутизна; C_{gs} , C_{gd} , C_{ds} — емкости затвор—исток, затвор—сток и сток—исток; R_{gs} — сопротивление обедненной области канала; R_{ds} — выходное сопротивление между стоком и истоком; R_s

 R_d , R_g — сопротивления истока, стока и сопротивление металла затвора; C_{pg} — емкость металлических площадок транзистора.

Кроме того, для более корректного определения $R_{\rm s}$ было введено ограничение на произведение $G_m R_s < 0.6$, а емкость затвор—исток C_{gs} связывалась с длиной L_G , шириной W_G затвора и толщиной барьера t_{bar} формулой для плоского конденсатора $C_{gs} = \varepsilon_0 \varepsilon L_G W_G / t_{bar}$. Значения L_G подбирали в пределах диапазона размеров вытравленных щелей в диэлектрике на пластине, измеренных с помощью растрового электронного микроскопа. Значения t_{bar} выбирали исходя из параметров слоев наногетероструктур (см. таблицу). Данная методика позволяет добиться хорошего соответствия измеренных и расчетных параметров (рис. 5).

Результаты и их обсуждение

Полученные СВЧ и шумовые параметры транзисторов, изготовленных по различным технологическим маршрутам, суммированы в таблице, а также, для

сравнения, нанесены на графики, взятые из работы [5] (рис. 6).

Как можно видеть, наилучшая корреляция экспериментальных точек с данными работы [5] наблюдается для транзисторов, изготовленных по варианту технологического маршрута ТП2.

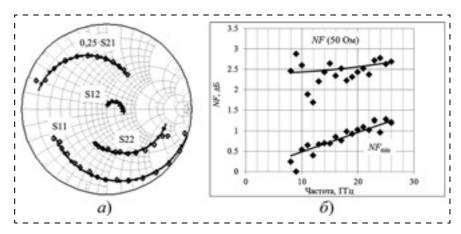


Рис. 5. Расчетные (линии) и измеренные (точки) значения S-параметров (a) и NF (δ)

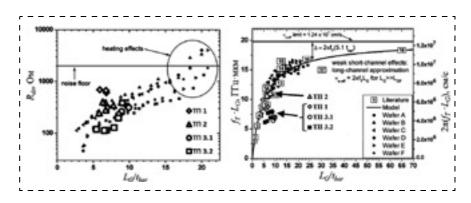


Рис. 6. Зависимости произведения f_TL_G и R_{ds} от аспектного соотношения L_G/t_{bar} , полученные в работе [5], а также результаты данной работы

Значения NF_{\min} , полученные из шумовых моделей транзисторов на частоте 35 ГГц по методике, описанной выше, приведены на рис. 7. Для сравнения показаны два набора точек. Первый набор соответствует NF_{\min} внутренней части транзистора (внизу), а второй соответствует NF_{\min} полного

Параметры наногетероструктур и изготовленных НЕМТ

Параметры	ТП1	ТП1 ТП2 ТП3.1 ТП				13.2	
Структура			AlGaN/A	lN/GaN			AlN/GaN
Подложка	Al_2O_3	S	iC		Al	₂ O ₃	
t_{bar} , нм	14,7	1:	5,3	1	11	3	,5
Толщина Si ₃ N ₄ , нм	0	50 (Pl	ECVD)		20 (i	n situ)	
L_g , MKM	0,09	0,09	0,12	0,08	0,09	0,07	0,10
$f_{ m T}/f_{ m max},$ ГГц	53/137	74/160	62/135	60/97	50/85	65/97	54/86
C_{gd} , фФ	15,3	18,0	20,6	33,4	34,3	27,6	32,6
R_{ds} , Ом	675	261	374	239	345	118	197
$R_{\text{ок}}$, Ом · мм (омическое сопротивление)	0,65 не вжигаемые		,5 аемые),2 игаемые		15 ггаемые
NF _{min} , дБ	2,18	2,08	2,17	2,85	2,96	3,70	3,50

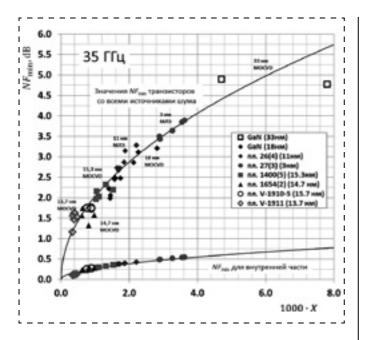


Рис. 7. Зависимость NF_{\min} от X на частоте 35 ГГц

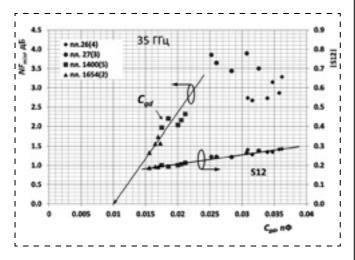


Рис. 8. Зависимость NF_{\min} и коэффициента передачи с выхода на вход транзистора S_{12} от емкости затвор—сток C_{gd}

транзистора со всеми источниками теплового шума, генерируемого паразитными сопротивлениями затвора, стока и истока (расчет в MWO 2008).

Как можно видеть, в обоих случаях шумовые параметры транзисторов улучшаются при уменьшении X, т. е. при возрастании произведения $f_C^2 R_{ds}$, причем полученная зависимость NF_{\min} от X имеет универсальный характер для всех исследованных нитридных гетероструктур и технологий изготовления транзисторов. Сплошной линией внизу показана расчетная зависимость $NF_{\min}(X)$, полученная для внутренней части транзистора без учета источников теплового шума, генерируемого паразитными сопротивлениями. Следует отметить, что верхняя экстраполирующая кривая для NF_{\min} , с

учетом вклада теплового шума, генерируемого паразитными сопротивлениями, получена простым умножением нижней кривой на коэффициент, равный 7.

Видно, что корреляция шумовых параметров транзисторов с толщиной барьерного слоя гетероструктур действительно наблюдается, но только для гетероструктур, выращенных методом МОСVD в ЗАО "Элма-Малахит". Гетероструктуры с толщинами барьера 11 и 3 нм, выращенные методом МЛЭ в НИЦ "Курчатовский институт", проявляют обратную зависимость. Исследование поверхности этих структур в атомно-силовом микроскопе показывают наличие микрорельефа, наиболее развитого для самой тонкой гетероструктуры. Этот очень важный факт, по-видимому, имеет прямое отношение к механизму генерации шума в данных гетероструктурах.

Отметим, что сопротивление омических контактов на этом фоне не играет существенной роли, за исключением транзисторов, изготовленных по маршруту ТП1 с минимальным значением C_{gd} , где, возможно, значение NF_{\min} могло быть меньше (см. рис. 7), если бы омические контакты имели меньшее сопротивление $R_{\rm ok}$ (см. таблицу). Однако транзисторы, изготовленные по маршруту ТП1 с пассивацией после изготовления затворов, демонстрируют заметные "lag-эффекты", связанные с наличием ловушек на границе раздела диэлектрик—полупроводник, которые отсутствуют у транзисторов, изготовленных по маршрутам ТП2 и ТП3.

Из анализа данных, приведенных в таблице, можно заключить, что наиболее важным параметром, определяющим соотношение $f_{\rm max}/f_T$ и значение NF_{\min} , является значение емкости затвор сток транзистора C_{gd} , которое минимально для транзисторов, изготовленных по маршруту ТП1 без пассивации поверхности гетероструктуры перед изготовлением затворов и, соответственно, без процедуры травления затворной щели в диэлектрике. Причем значения C_{gd} и NF_{\min} максимальны для случая тонкого диэлектрика (20 нм). Это свидетельствует о том, что "избыточность" C_{gd} скорее всего определяется напылением части металла "ножки" затвора на диэлектрик в результате уширения резиста при плазмохимической обработке или ошибкой вписывания затворов в предварительно протравленную щель.

Влияние емкости затвор—сток на NF_{\min} проиллюстрировано рис. 8. Видно, что с ее уменьшением снижается NF_{\min} , причем, по-видимому, существует минимальное значение C_{gd} около 10 фФ, ниже которого влияние емкости затвор—сток на NF_{\min} становится несущественным и им можно пренебречь.

Заключение

Из проделанной работы можно заключить следующее.

Проведенные исследования показывают существенное отличие механизма генерации шума в канале наногетероструктуры (Al, Ga)N HEMT от механизма генерации шума в канале традиционных приборов, изготовленных на основе арсенидных наногетеростуктур.

Для уменьшения коэффициента шума необходимо минимизировать толщину барьерного слоя наногетероструктур для увеличения произведения $f_C^2 R_{ds}$.

Для минимизации шума особое внимание следует уделять гладкости поверхности нитридных наногетероструктур в целях уменьшения рассеяния носителей в канале HEMT, критерием в данном случае может являться увеличение подвижности двумерного электронного газа.

Особое внимание должно быть уделено оптимизации технологии изготовления затворов и их формы для минимизации емкости затвор—сток.

При оптимальных условиях изготовления нитридные HEMT могут иметь коэффициент шума значительно более низкий, чем HEMT на арсенидных наногетероструктурах.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.427.12.0001 от 30 сентября 2013 года по заказу Минобрнауки России.

Список литературы

- 1. **Pucel R. A., Haus H. A., Statz H.** Signal and Noise Properties of Gallium Arsenide Microwave Field-Effect Transistors. // Advances in Electronics and Electron Physics. 1975. V. 38. P. 195—265.
- 2. **Fukui H.** Optimal Noise Figure of Microwave GaAs MESFET's // IEEE Trans. on Electron Devices. 1979. V. ED-26. P. 1032—1037.
- 3. **Pospieszalski M. W.** Modeling of Noise Parameters of MESFET's and MODFET's and Their Frequency and Temperature Dependence // IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech. 1989. V. 37. P. 1340—1350.
- 4. **Rothe H., Dahlke W.** Theory of Noisy Fourpoles // Proc. of the IRE. 1956. V. 44. P. 811—818.
- 5. **Jessen G. H., Fitch R. C., Gillespie J. K.,** et al. Short-Channel Effect Limitations on High-Frequency Operation of AlGaN/GaN HEMTs for T-Gate Devices // IEEE Trans. on Electron Devices. 2007. V. 54. P. 2589—2597.
- 6. **Kobayashi K. W., Chen Ya., Smorchkova I.** et al. A Cool, Sub-0,2 dB Noise Figure GaN HEMT Power Amplifier with 2-Watt Output Power // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 2009. V. 44. P. 2648—2654.
- 7. **Weinreb S.** Low Noise Amplifiers for Phased Array Feeds. // International Workshop on Phased Array Antenna Systems for Radio Astronomy. Brigham Young University. Provo. UT USA. May 3–5, 2010.

Yu. V. Fedorov, Chief Designer, Deputy Director, **S. V. Mikhaylovich**, Yunior Researcher, e-mail: sergey_iuhfse@mail.ru Institute Ultra High Frequency Semiconductor

The Effect of Nanoheterostructure Parameters and Fabrication Technology on the Noise Properties of AlGaN/GaN HEMT

The paper reports on the results of parameters investigation of AlGaN/GaN HEMT fabricated with different technology processes and heterostructure types. It is shown, theoretically and experimentally, that decrease of the thickness of AlGaN/GaN heterostructure barrier layer down to 10 nm and less leads to corresponding noise figure decrease. This fact in connection with temperature researches of the noise figure described in literature reveals significant difference of AlGaN/GaN HEMT heterostructure channel noise generation mechanism compared to the same of traditional GaAs HEMT. It is possible to make GaN HEMT with noise figure significantly lower than in GaAs HEMT by means of optimization of the ratio between heterostructure barrier layer thickness and T-gate length using maximization of the $f_T^2 R_{ds}$ value. From the technological aspect along with layers design the GaN/AlGaN heterostructure surface roughness minimization, due to its influence on carriers scattering, and T-gate profile in terms of C_{gd} minimization should be taken into account.

Keywords: AlGaN/GaN, simulation, HEMT, noise model

References

- 1. **Pucel R. A., Haus H. A., Statz H.** Signal and Noise Properties of Gallium Arsenide Microwave Field-Effect Transistors. *Advances in Electronics and Electron Physics*. 1975. V. 38. P. 195—265.
- 2. **Fukui H.** Optimal Noise Figure of Microwave GaAs MESFET's. *IEEE Trans. on Electron Devices*. 1979. V. ED-26. P. 1032—1037.
- 3. **Pospieszalski M. W.** Modeling of Noise Parameters of MESFET's and MODFET's and Their Frequency and Temperature Dependence. *IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech.* 1989. V. 37. P. 1340—1350.
 4. **Rothe H., Dahlke W.** Theory of Noisy Fourpoles. *Pro-*
- 4. **Rothe H., Dahlke W.** Theory of Noisy Fourpoles. *Proceedings of the IRE*. 1956. V. 44. P. 811—818.
- 5. **Jessen G. H., Fitch R. C., Gillespie J. K.** et al. Short-Channel Effect Limitations on High-Frequency Operation of AlGaN/GaN HEMTs for T-Gate Devices. *IEEE Trans. on Electron Devices*. 2007. V. 54. P. 2589—2597.
- 6. **Kobayashi K. W., Chen Ya., Smorchkova I.** et al. A Cool, Sub-0,2 dB Noise Figure GaN HEMT Power Amplifier with 2-Watt Output Power. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 2009. V. 44. P. 2648—2654.
- 7. **Weinreb S.** Low Noise Amplifiers for Phased Array Feeds. *International Workshop on Phased Array Antenna Systems for Radio Astronomy*. Brigham Young University. Provo. UT USA. May 3—5, 2010.

- **А. В. Войцеховский** ¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: vav@elefot.tsu.ru,
- **Н. А. Кульчицкий**², д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com, **А. А. Мельников**², д-р техн. наук, проф., **С. Н. Несмелов**¹, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник,
- **А. П. Коханенко**¹, 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)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ СТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge/Si

Поступила в редакцию 26.06.2014

Рассмотрены особенности технологии создания структур с квантовыми точками в системе Ge/Si методами субмонослойной молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждения из газовой фазы, ионной имплантации.

Ключевые слова: квантовые точки, молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из паровой фазы, ионная имплантация, кремний, германий

Введение

Для создания различных полупроводниковых приборов на основе структур с квантовыми точками Ge/Si следует прежде всего определить типовые характеристики массива квантовых точек, необходимые для достижения целей, поставленных перед прибором. Например, для того чтобы сделать квантовые точки пригодными для изготовления устройств, работающих при комнатной температуре, необходимо удовлетворить следующим требованиям:

- 1) квантовые точки должны иметь малый размер для образования достаточно глубоких локализованных состояний;
- 2) квантовые точки, входящие в ансамбль островков, должны показывать очень высокую степень однородности по форме и размеру;
- 3) квантовые точки должны иметь как можно большую поверхностную плотность;
- 4) система должна оставаться когерентно-напряженной, т. е. не должна содержать дефектов и дислокаций.

Таким образом, задача, которая сегодня стоит перед исследователями, — это разработка технологии создания плотных и однородных массивов ультрамалых квантовых точек на подложках больших размеров [1, 2].

Структуры с квантовыми точками Ge/Si, созданные 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.

Однако на сегодняшний день ряд проблем, возникающих при синтезе структур методом Странского—Крастанова, стоит перед изготовителями. Например, перед исследователями стоит задача определить баланс между основными движущими силами нуклеации и ростом квантовых точек в режиме Странского—Крастанова для того, чтобы предсказывать или управлять процессами их самоорганизации в целях улучшения их физических свойств.

Для эффективного приборного применения необходимо создавать гетероструктуры с очень узким распределением квантовых точек по размерам, так как именно это обеспечивает наилучшие условия для проявления квантовых эффектов. Однородность квантовых точек критически зависит от параметров роста, таких как температура роста, скорость осаждения германия и его количество, а также от времени экспозиции структуры после нанесения германия. Желаемое распределение квантовых точек по размерам может быть достигнуто лишь путем тщательного подбора и постоянного контроля ростовых условий [3].

Одним из способов достижения высокой однородности в распределении островков по размерам является выращивание при высоких температурах достаточно больших по размеру *dome*-кластеров [4]. Другим способом достижения однородности может стать напыление на поверхность кремния слоев Ge_xSi_{1-x} с различным процентным содержанием германия. В работе [1] приведены результаты нанесения слоев $Si_{0,75}Ge_{0,25}$ на поверхность Si(001). Полученный образец состоял из когерентно-напряженных квантовых точек, имеющих форму усеченных пирамид с боковыми гранями вдоль направления (111) и верхней поверхностью (100), со

средним размером в основании 135 нм и высотой 80 нм. Эти результаты свидетельствуют о возможности достижения однородности по размерам квантовых точек Ge на Si(100).

Однако столь большие островки не могут претендовать на роль приборно-ориентированных, так как квантовые свойства начинают проявляться при значительно меньших размерах квантовых точек. На сегодняшний день достижение подобной однородности в сочетании с малыми размерами квантовых точек встречает определенные технологические трудности. Особенно этому препятствует стремление квантовых точек к бимодальному распределению на поздних стадиях. Таким образом, для потенциальных приложений необходимо научиться управлять распределением островков по размерам.

Так как задача детектирования оптического излучения тонкими микро- и нанополупроводниковыми слоями имеет большой практический интерес, но применение таких слоев ограничено их низкой поглощающей способностью, необходимо научиться создавать многослойные структуры, содержащие слои с квантовыми точками. Такие многослойные гетероструктуры с квантовыми точками имеют большое прикладное значение в связи с открывающимися новыми возможностями, такими как, например, электронная связь кластеров по вертикали и формирование трехмерных решеток, состоящих из островков-кластеров, часто называемых "искусственными атомами".

Следует отметить, что доведение слоев квантовых точек, разделенных слоями базового материала, до числа свыше 100 технологически затруднительно и практически нецелесообразно, поскольку ухудшается качество *p-n*-перехода. При изготовлении многослойной структуры, в частности, обеспечивающей промежуточную зону, используют материалы, характеризующиеся различными постоянными кристаллической решетки, что обусловливает наличие встроенных механических напряжений и, в конечном счете, при большой суммарной толщине многослойной структуры введение структурных дефектов — дислокаций несоответствия.

Для многослойных структур с самоформирующимися наноостровками было обнаружено уменьшение критической толщины перехода по Странскому—Крастанову в верхних слоях многослойной структуры. Данное уменьшение вызвано локальной деформацией тонкого покровного слоя над островками. Зарождение островков в верхних слоях многослойной структуры происходит при меньшей толщине осажденного материала именно над островками нижележащих слоев. В результате такого зарождения в многослойных структурах с дос-

таточно тонкими промежуточными слоями наблюдается вертикальное упорядочение островков. Последовательное наращивание слоев с островками Ge, которые заращиваются материалом, согласованным с подложкой (Si), приводит к улучшению упорядочения островков как по их размерам, так и по площади. Возмущения полей упругой деформации от кластера проникают на разные расстояния в заращивающий слой в зависимости от объема конкретного островка и от их скопления. На поверхности заращивающего слоя создаются места преимущественного зарождения новых островков. Регулируя толщину заращивающего слоя, можно отфильтровать влияние слабых островков [5].

При объяснении природы перехода по Странскому-Крастанову обычно называют выигрыш в упругой энергии системы за счет релаксации верхней части островка, что компенсирует проигрыш в поверхностной энергии системы, возникающий вследствие увеличения площади поверхности в сравнении с плоским слоем. Вмешиваясь в баланс изменения энергий, на значение критической толщины перехода также заметное влияние оказывает изменение энергии за счет ослабления притяжения адатомов к подложке (смачивания), выражение для которого существенно изменяется при переходе от расчета одного слоя к многослойным структурам. При переходе к многослойным системам значение свободной энергии системы необходимо вычислять с учетом всех осажденных напряженных слоев, что значительно усложняет расчет кинетики формирования квантовых точек и требует построения адекватной теоретической модели. В простейшем случае необходимо вводить феноменологический параметр в виде экспоненциального множителя к упругой энергии системы с некоторой характерной длиной, называемой "глубиной затухания", на которой упругие напряжения от захороненных слоев перестают влиять на переход по Странскому—Крастанову [6].

Одним из явлений, определяющих переход по Странскому—Крастанову, выступает также явление сегрегации, т. е. обеднение твердого раствора атомами германия в объеме кристалла и обогащение ими поверхностных слоев. Учет явления сегрегации особенно важен при расчете распределения концентрации атомов германия и кремния по слоям и дальнейшего расчета критической толщины при осаждении на поверхность кремния слоев Ge_xSi_{1-x} с различным процентным содержанием германия [7].

Помимо существующей технологии изготовления структур с квантовыми точками с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в режиме Странского—Крастанова активно разрабатывают альтернативные технологии создания структур с

квантовыми точками Ge/Si: субмонослойная молекулярно-лучевая эпитаксия [8, 9]; осаждение из газовой фазы [10—14]; ионная имплантация [15—18].

В настоящем обзоре рассмотрены особенности технологии создания структур с квантовыми точками в системе Ge/Si этими методами.

Сверхплотные массивы квантовых точек Ge/Si, созданные с помощью субмонослойной молекулярно-лучевой эпитаксии [8, 9]

В работе [19] отмечается, что в последние годы активно велись работы по использованию SiGe и SiGeC/Si квантовых точек, полученных методом роста Странского-Крастанова на поверхности кремния в целях увеличения интенсивности фотолюминесценции. Однако сравнительно большой размер (более 10 нм) квантовых точек, созданных методом Странского-Крастанова, приводит к сильному пространственному разделению волновых функций дырки, локализованной в германиевой квантовой точке, и электрона, локализованного в кремниевой матрице. В структурах наблюдается сильный коротковолновый сдвиг люминесценции с накачкой, характерный для квантовых точек второго типа. Большой размер квантовых точек приводит к необходимости использования относительно толстых разделительных слоев кремния (не менее 10 нм). Для случая использования режима Странского-Крастанова поверхностная плотность находится на уровне $10^9...10^{10}$ см⁻², а объемная плотность не превышает $10^{16}~{\rm cm}^{-3}$, что является проблемой для достижения лазерной генерации.

Другой класс квантовых точек может быть получен при сверхтонких внедрениях (например, субмонослойных) узкозонного материала в широкозонную матрицу. В этом случае может быть достигнут меньший латеральный размер и большая плотность, чем в случае использования для создания квантовых точек режима Странского-Крастанова. Для системы SiGe реализация подобных квантовых точек, если таковые можно получить, позволит решить все основные проблемы для применения в оптоэлектронике. Малый латеральный размер (3...5 нм) эффективно снимает запрет по правилам отбора по импульсу для излучательной рекомбинации с электронами из непрямого минимума зоны проводимости. Кроме того, мощность отталкивающего потенциала в зоне проводимости оказывается мала, что позволяет реализовать локализацию электрона и дырки в одной и той же пространственной области.

В работе [8] предлагается использовать для целей оптоэлектроники сверхмалые квантовые точки, получаемые осаждением слоев Ge толщиной меньше критической, необходимой для перехода

к трехмерному росту по механизму Странского— Крастанова. Показано, что при определенных условиях осаждения действительно формируются массивы квантовых точек, в которых с учетом кулоновского эффекта реализуется прямая структура в реальном пространстве, а также максимальная делокализация дырки в *k*-пространстве.

Исследуемые структуры были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Riber Siva 45 на подложках Si(100) *n*-типа (удельное сопротивление подложки составляло 3 Ом см, легирование фосфором). Использовались подложки диаметром 5 дюймов фирмы "ОКМЕТІС". Подложки подготавливали химически с помощью следующей методики: 1) кипячение в растворе H_2O_2/H_2SO_4 (1:1, 10 мин) для удаления органических соединений тяжелых металлов; 2) удаление оксидного слоя в растворе HF/H_2O (1:10, 1 мин, комнатная температура); 3) удаление щелочных металлов Al, Fe и Mg в растворе 80 °C $HCl/H_2O_2/H_2O$ (1:1:6) в течение 10 мин; 4) восстановление оксидного слоя в растворе 80 °C NH₄OH/H₂O₂/H₂O (0,5:1,5) в течение 10 мин. После каждой процедуры подложки промывали в деионизованной воде, первую процедуру повторяли дважды. Химически подготовленные подложки высушивали в потоке аргона чистоты 6,0 и загружали в камеру перезарядки установки МЛЭ. Подобная методика позволяла удалять оксидный слой с поверхности Si в ростовой камере при температуре 840 °C путем радиационного нагрева. При росте использовалось вращение нагревателя образца, неравномерность температурного поля по поверхности подложки составляла около 5 %. Для получения субмонослоев (СМС) германия использовали субмонослойную методику, применяемую ранее данной группой для выращивания СМС соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Структуры состояли из буферного слоя Si толщиной 100 нм, сверхрешетки Ge(0.07 нм)/Si(3.5 нм)(99 пар) и покрывающего слоя кремния толщиной 20 нм. Скорости роста для Si и Ge составляли 0,05 и 0,005 нм/с соответственно. Постоянство скоростей напыления обеспечивали два масс-спектрометра с обратной связью, настроенные на 28(Si) и 74(Ge) атомные массы. Давление остаточных паров атмосферы во время роста не превышало $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. Температура подложки для первого образца составляла 500 °C, а для второго равна 750 °C.

Проведенные фотолюминесцентные исследования [9] позволили обнаружить для структур, выращенных при 750 °С, набор пиков фотолюминесценции, отличающихся от типичного спектра Si. Анализ оптических данных позволил установить, что за появление данных линий ответственны СМС включения Ge с характерными латеральными размерами, меньшими Боровского радиуса дырки.

В работе [8] приведены результаты исследований структурных и оптических свойств сверхтонких внедрений Ge в матрице кремния. Исследованные образцы представляли собой периодические внедрения Ge в матрице Si, осажденные на буферном слое толщиной 100 нм, выращенном при температуре подложки 600 °C методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Были выращены сверхрешетки двух типов. Одни состояли из 20 слоев субмонослойных внедрений Ge разной толщины, разделенных прослойками Si толщиной 4—5 нм, эффективная толщина слоев Ge в структурах изменялась от 0,07 до 0,14 нм. Другие сверхрешетки, состоящие из десяти периодов, включали в себя слои Ge 0,5...0,7 нм, разделенные прослойками Si. Эти прослойки состояли из 9 нм нелегированного кремния и 2 нм Si, легированного атомами Sb с концентрацией $5 \cdot 10^{16} \, \text{cm}^{-3} \, \text{в}$ центре разделяющего кремниевого слоя. Температура роста нелегированных сверхрешеток составляла 750 °C, легированных — 700 °C. Для предотвращения сегрегации Sb спэйсеры были выращены при 600 °C. Скорость роста для Si и Ge составляла 0,05 и 0,005 нм/с соответственно. Просвечивающая электронная микроскопия указывает на спонтанное формирование массива дискообразных квантовых точек малого латерального размера (3...10 нм) в диапазоне номинальных толщин вставок Ge от субмонослойных до близким к критическим для перехода к трехмерному росту по механизму Странского-Крастанова. Оптические исследования показывают, что такие структуры являются структурами первого типа вследствие сильного вклада кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, пересиливающего отталкивающий потенциал для этого электрона, существующий в зоне проводимости Ge. Малый латеральный размер точек снимает запрет на непрямую рекомбинацию в к-пространстве. Вместе с тем высокая поверхностная плотность квантовых точек $(10^{12}...10^{13} \text{ см}^{-2})$ и возможность их складирования с использованием сверхтонких разделяющих подслоек Si позволяет получать сверхвысокую объемную плотность квантовых точек (до 10^{19} см $^{-3}$), необходимую для получения достаточного модального усиления при реализации стимулированного излучения в Si. Образец со складированными квантовыми точками, полученными внедрениями 0,7 нм, показал сверхлинейный рост интенсивности фотолюминесценции, сопровождающийся сужением линий фотолюминесценции. Легирование Si—Ge-структур донорной примесью позволяет кардинально увеличить интенсивность фотолюминесценции при высоких температурах наблюдения, препятствуя обеднению активной области слаболокализованными электронами.

Создание структур с квантовыми точками Ge/Si путем осаждения из газовой фазы [10—14]

В работе [11] сообщается об исследованиях оптических свойств методом фотолюминесценции структур с квантовыми точками Ge/Si, сформированными путем осаждения из газовой фазы (CVD). Исследуемые образцы выращивали как при низком, так и при высоком давлении. В качестве источников использовали силан и герман, которые добавляли в водород. Для образцов, выращенных при низких давлениях, температура выращивания составляла 600 °C, а давление газов — около $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Для образцов, осажденных при высоких давлениях в промышленном реакторе с радиационным нагревом, температура выращивания составляла 625 °C, а давление не превышало 100 Торр. Исследовали два типа структур: одиночный скрытый слой квантовых точек Ge и многослойная структура из 10 периодов квантовых точек Ge, разделенных барьерами Si толщиной 30 нм. Многослойная структура имела хорошую однородность свойств различных слоев, что было достигнуто регулированием общего количества Ge в каждом слое для компенсации уменьшения критической толщины, вызванной нолями напряжений, индуцированными захороненными островками из предшествующих слоев. Данные фотолюминесценции подтверждают хорошую однородность свойств слоев. Образцы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, что позволило установить типичные латеральные размеры островков (100 нм) и типичные высоты островков (6 нм). Плотность островков для случая высокого и низкого давления составляла $6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ и $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ соответственно. Островки имели формы lens или dome при круглом основании. Измерения дифракционными методами позволили установить, что среднее содержание Ge в островках, сформированных осаждением из газовой фазы, составляет 50 %, при этом отмечен слабый градиент состава внутри островков.

В работе [14] сообщается об изготовлении для исследования фотопроводимости мезаструктур на основе квантовых точек, созданных методом осаждения из газовой фазы. Были изготовлены несколько многослойных структур (10—15 периодов) при различных концентрациях примеси в дырочном δ-легированном слое и при различном его расположении. Параметры изготовленных структур приведены в табл. 1.

Точки имели форму конуса и были вертикально упорядочены. Показано, что темновые токи снижаются при прямом легировании слоя квантовых точек, а при легировании барьерных кремниевых слоев темновые токи возрастают.

В работе [13] сообщается о создании в Китае установки для осаждения из газовой фазы при

Таблица 1 Параметры структур с квантовыми точками Ge/Si, созданными методом осаждения из газовой фазы [14]

Обра- зец	Темпе- ратура роста, °С	Плотность точек, см ⁻²	δ-леги- рование, см ⁻³	Располо- жение примеси	Число перио- дов
A206	600620	$(2-3) \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{18}$	В барьере	10
A410	600620	$(2-3) \cdot 10^9$		В барьере	15
A411	600620	$(2-3) \cdot 10^9$		В точках	15

ультравысоком вакууме и успешном выращивании множественных квантовых ям SiGe/Si второго типа и самоорганизованных островков Ge/Si с помощью метода осаждения из газовой фазы при ультранизком давлении. Исследовали ростовые характеристики и спектры фотолюминесценции при различных температурах. Показано, что при определенных температурах накопление носителей в островках приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции, связанной с островками Ge.

Формирование наноразмерных структур Si—Ge путем ионной имплантации атомов Ge⁺ [15—18]

Как уже обсуждалось выше, структуры Ge—Si с квантовыми точками выращивают обычно с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии и на них, по крайней мере, в макетном варианте, продемонстрированы основные приборные возможности. Проблема, однако, состоит в том, что реальное создание технологии даже с небольшим серийным выпуском приборов наталкивается на то, что установки молекулярно-лучевой эпитаксии имеются в единичных экземплярах даже в наиболее развитых странах мира (США, Япония, Англия), а процесс как подготовки образцов, так и собственно выращивания структур занимает длительное время.

В связи с этим, достаточно естественной альтернативной технологической возможностью для создания структур с квантовыми точками Ge/Si является ионная имплантация. Первые успешные эксперименты в этом направлении описаны в работе [15].

При внедрении ионов Ge⁺ в кремниевую подложку и последующем исследовании облученной поверхности с помощью атомно-силового микроскопа оказалось, что облученная поверхность становится шероховатой с явно выраженными наноразмерными неоднородностями (рис. 1). Как видно из рис. 1, существующие неоднородности при определенных режимах могут организовываться в параллельно расположенные вытянутые образования, которые представляют собой квантовые проволоки. Особенно очевидным такое упорядочение становится при использовании специальных режимов работы атомно-силового микроскопа (АСМ)

(фазовый контраст), а также при проведении Фурьеанализа. Основной вопрос при анализе этих изображений: являются ли наблюдаемые неоднородности следствием кластерного распределения внедренных атомов Ge⁺. На рис. 2 сопоставляются результаты исследования поверхности, облученной ионами Ge⁺, и результаты измерения емкости в системе проводящий кантилевер — кремниевая подложка при обратном проходе кантилевера, где при первом проходе осуществлялось компьютерное запоминание рельефа поверхности.

Если бы материал в подложке был однородным по составу (однородное распределение введенных атомов Ge⁺), характер зависимости емкости от расстояния представлял бы собой прямую линию (емкость не зависела бы от координаты). Из рис. 2 видно, что флуктуации емкости практически совпадают с флуктуациями рельефа поверхности. Это доказывает, что находящиеся вблизи поверхности атомы германия собираются в кластеры и приводят как к образованию шероховатости, так и к немонотонному характеру зависимости емкости от координаты. Более подробную и очевидную инфор-

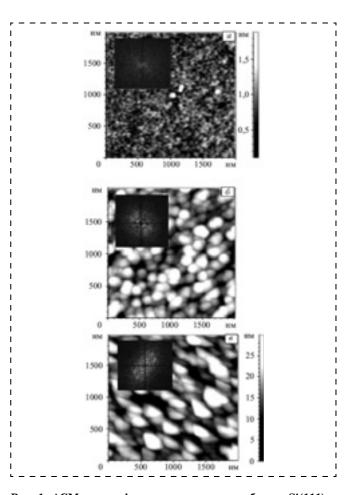


Рис. 1. АСМ-топография в двумерном виде образца Si(111) с удельным сопротивлением $\rho=1~{\rm Om\cdot cm}$, облученном ионами Ge⁺ (доза $10^{17}~{\rm cm}^{-2}$, энергия 150 кэВ, ток 5 мкА/см²) [15]. Фотографии $a,~\delta,~\delta$ получены в различных режимах работы АСМ

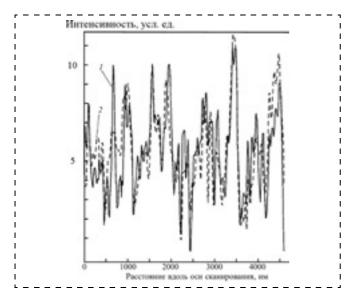


Рис. 2. Профили распределения элементов (в условных единицах), формирующих поверхность в различных режимах для образца Si(111) с удельным сопротивлением $\rho=1~\mathrm{Om}\cdot\mathrm{cm}$, облученном ионами Ge (доза $6\cdot10^{13}~\mathrm{cm}^{-2}$, энергия 50 кэВ, ток 5 мкА/см²): $1-\mathrm{сканирующий}$ емкостной режим; $2-\mathrm{атомно-силовой}$ режим [15]

мацию о кластерообразовании дают показанные на рис. З результаты измерения состава в области кластера с помощью точечной Оже-спектроскопии (поверхностный слой кремния снимался перед измерениями). Из рис. З видно, что кластеры обогащены атомами Ge, т. е. распределение внедренных атомов Ge является сугубо неоднородным. Общая картина по формированию кластеров Ge—Si практически идентична той, что наблюдается при создании таких систем с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Проявление квантово-размерных свойств в этих структурах было обнаружено при исследовании спектра комбинационного рассеяния с выявлением характерных деталей.

Дальнейшее развитие эти исследования получили в работе [16], в которой приведены первые результаты исследований методами электронной Оже-микроскопии, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии свойств самоорганизованных квантовых точек Ge/Si, сформированных методом ионно-лучевого синтеза. Обнаружено, что в имплантированных ионами германия слоях Si после их отжига появляется пространственно коррелированное распределение атомов Ge, в результате чего образуются области нанометровых размеров, обогащенные германием, в которых его концентрация на 10-12 % выше, чем в окружающей матрице твердого раствора SiGe. Оптические свойства слоев исследовали методами комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. Обнаружен интенсивный пик фотолюминесценции в диапазоне длин волн 1,54...1,58 мкм при комнатной температуре.

В пластины кристаллического кремния p-Si ориентации (111) имплантировали ионы германия ⁷⁴Ge⁺ на сильноточном ускорителе SCI-218 "BALZERS". Дозы имплантации составляли $D = 5 \cdot 10^{16}$, 10^{17} см⁻², энергия ионов E = 50 кэВ. Для предотвращения эффектов каналирования падающий на кремниевую подложку ионный поток направлялся с отклонением 7° от нормального падения. После имплантации образцы подвергали фотонному импульсному отжигу при температуре 900 °C в атмосфере азота в течение 3 с. В результате подобного воздействия в тонком слое твердого раствора SiGe удалось сформировать области с повышенной концентрацией атомов Ge, протяженность которых составляла несколько десятков нанометров и высота — до 10 нм (наноразмерные структуры). Для исследования локального элементного состава и оценки геометрических размеров и пространственного расположения квантовых точек в приповерхностной области использовали Оже-спектрометр PHI-680 фирмы Physical Electronics (США). Ускоряющее напряжение первичных

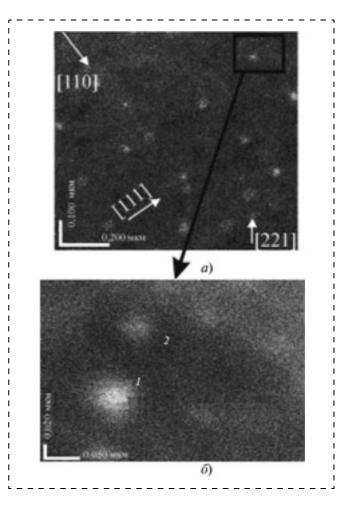


Рис. 3. Изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (a), его увеличенная часть (б) для поверхности образца Si(111) с удельным сопротивлением $\rho=1$ Ом · см, облученном ионами Ge⁺ (доза $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², энергия 50 кэВ, ток 5 мкА/см²): 1 и 2 (б) — Si—Ge кластеры [15]

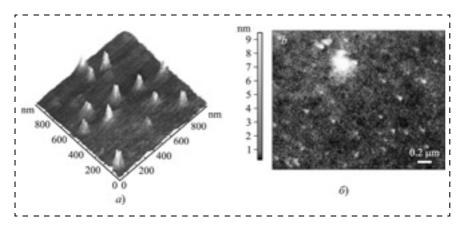


Рис. 4. Изображение областей, обогащенных германием, в образце SiGe, полученные методами атомно-силовой микроскопии (a) и растровой электронной микроскопии (δ). Доза имплантации $D=5\cdot 10^{16}~{\rm cm}^{-2}$ [16]

электронов составляло 10 кэВ, ток — 10 нА, диаметр первичного пучка — около 15 нм, глубина анализа — не более 5 нм. Топографию поверхности изучали с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 фирмы NT-MDT. Спектры комбинационного рассеяния измеряли в геометрии обратного рассеяния с использованием линии возбуждения Ar^+ -лазера на длине волны 457,9 нм, возбуждение фотолюминесценции осуществлялось излучением He -Ne лазера (длина волны 632,8 нм, мощность $\mathrm{10...20}$ мВт/см²).

Химическое травление поверхности созданных структур позволило выявить упорядоченную по размерам структуру, рельеф которой обусловлен различием скоростей травления кремния и германия. С помощью АСМ-измерений (рис. 4) показано, что структура состоит из областей, латеральные размеры которых составляют 40...60 нм, а высота —

Ge-Ge Si-Ge Si-Si

200 300 400 500

CMe IIIE RIKE KP, CM²

Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния образца SiGe. Доза имплантации: $I-D=5\cdot 10^{16}~{\rm cm}^{-2};~2-D=10^{17}~{\rm cm}^{-2}$ [16]

5...10 нм. С помощью метода электронной Оже-спектрометрии был определен элементный состав подобных областей. Оказалось, что концентрация атомов германия в них на 10-12 % выше, чем в окружающем твердом растворе $Si_{1-x}Ge_x$ (вне такой области) и составляет около 30 %. Спектры комбинационного рассеяния показаны на рис. 5. После отжига структур в их спектрах исчезли пики, связанные с рассеянием квантов света на поперечных (ТО) и продольных (LO) оптических фононах в аморфном материале SiGe, что свидетельствует об ис-

чезновении аморфной фазы в отожженных образцах. Наличие пиков 502,7 и 250 см⁻¹ свидетельствует о наличии областей Si_{0,7}Ge_{0,5}. В спектрах фотолюминесценции, показанных на рис. 6, присутствуют два основных пика — на длинах волн 1124 и 1530...1540 нм, соответствующих в первом случае бесфононной линии излучения кремнием, а во втором случае излучению квантовых точек SiGe. Релаксация упругих напряжений при термическом отжиге привела, по мнению авторов работы [16], к упорядочению областей с повышенной концентрацией атомов германия, что и обусловило такую интенсивность сигнала фотолюминесценции.

В работе [17] сообщается о самоорганизованном возникновении включений сферической формы в структуре SiGe/Si после ионной имплантации Ge с энергией 800 кэВ и последующего быстрого термического отжига. Включения имеют нанометро-

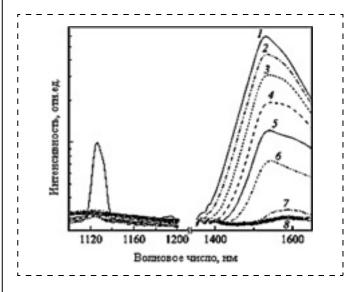


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции образца SiGe. Доза имплантации — $D=5\cdot 10^{16}~{\rm cm}^{-2}$. Температура измерения $T,~{\rm K:}~I-11;~2-30;~3-45;~4-60;~5-75;~6-100;~7-150;~8-300~[16]$

Таблица 2 Параметры нанообъектов, созданных в кремнии методом ионной имплантации Ge [18]

<i>T_a</i> ,°C	<i>t</i> _a , c	A	d_v , нм	N_v , cm ⁻²	C_v , cm ³ /cm ²
750	600	N_2	510	$(1,92,2) \cdot 10^{10}$	~4,5 · 10 ⁻⁹
750	600	Вакуум	512	$(1,51,9) \cdot 10^{10}$	~5,4·10 ⁻⁹
800	600	N_2	815	$(79) \cdot 10^9$	~5,5·10 ⁻⁹
900	600	N_2	1025	(0,81) 10 ⁹	~4,2·10 ⁻⁹
800	30	N_2	49	$2,7 \cdot 10^{10}$	$\sim 3.9 \cdot 10^{-9}$
900	30	N_2	410	4 · 10 ⁹	~5,7·10 ⁻⁹
			1525	1,2 · 10 ⁹	
900	30	O ₂	610	8 · 10 ⁹	~2,2·10 ⁻⁹
800	30	N_2	1025	1,9 · 10 ¹⁰	
900	30	N ₂	3040	3,6 · 10 ⁹	

вый размер и организуются в тонкие квантовые ямы SiGe в приповерхностной области (менее половины длины пробега ионов) имплантированного образца. Результаты объясняются в рамках модели, учитывающей различие по глубине профилей вакансий и межузельных атомов, что обусловлено тем, что импульс отскакивающих атомов кремния направлен преимущественно вперед. Напряжения вокруг квантовых ям SiGe являются возможной причиной возникновения эффекта самоорганизации включений. В работе [18] сообщается о наблюдении включений сферической формы нанометрового размера, которые организованы в узкие имплантированные зоны. Образцы для измерений изготавливали с помощью МЛЭ и последующей имплантации As и Ge при энергии 1 кэВ. Включения образуются в слоях только после тепловой обработки с температурой выше 700 °C и являются стабильными вплоть до температур отжига 900 °C. Ионы мышьяка, имплантированные при похожих условиях, не приводят к формированию включений, но вызывают регулярные петли межузельных дислокаций. Стадия образования ядра включения сопровождается сильной фотолюминесценцией в спектральном диапазоне 1,4...1,55 мкм, возникающей в напряженных слоях SiGe, содержащих вакансионные кластеры или малые включения. В табл. 2 приведены значения диаметра d_n и плотности N_v включений, полного объема включений C_v после имплантации Ge в зависимости от температуры T_a , времени t_a и атмосферы A отжига.

Заключение

В последнее время активно ведутся исследования свойств полупроводниковых квантовых точек, представляющих предельный случай систем с

пониженной размерностью: нульмерные системы, состоящие из массива наноразмерных атомных кластеров в полупроводниковой матрице. Преимуществом квантовых точек Ge/Si перед квантовыми точками на основе других материалов являются возможности монолитной 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 получения 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 различные варианты технологии изготовления структур с квантовыми точками Ge/Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского—Крастанова, субмонослойной молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждения из газовой фазы, ионной имплантации.

Список литературы

- 1. **Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L.,** et al. Growth and self-organization of SiGe nanostructures // Physics Reports. 2013. V. 522. P. 59—189.
- 2. **Brunner K.** Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. 2002. Vol. 65, N. 27. P. 27—72.
- 3. Lozovoy K. A., Voitsekhovskiy A. V., Kokhanenko A. P. et al. 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.
- 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. 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.
- 6. **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.
- 7. **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.
- 8. Makarov A. G., Ledentsov N. N., Tsatsul'nikov A. F. et al. Optical properties of structures with ultradense arrays of Ge QDs in an Si matrix // Semiconductors. 2003. V. 37, N. 2. P. 210—214.
- 9. **Cirlin G. E., Werner P., Gosele G.** et al. Optical properties of submonolayer germanium clusters formed by molecular-beam epitaxy in a silicon matrix // Technical Physics Letters. 2001. T. 27. N. 1. C. 14—16.
- 10. **Thanh V. L., Bouchier D., Debarre D.** Fabrication of SiGe quantum dots on a Si(100) surface // Physical review B. 1997. Vol. 56, N. 16. P. 10505—10510.

- 11. Boucaud P., Sauvage S., Elkurdi M., Mercier E., Brunhes T., Thanh V. Le., Bouchier D. Optical recombination from excited states in Ge/Si self-assembled quantum dots // Physical review B. 2001. V. 64. P. 155310 (1—6).
- 12. **Boucaud P., Thanh V. Le., Sauvage S., Debarre D., Bouchier D.** Intraband absorption in Ge/Si self-assembled quantum dots // Applied Physics Letters. 1999. V. 74, N. 3. P. 401—403.
- 13. Yu J., Huang C., Cheng B., Zuo Y., Luo L., Wang Q. Type-II SiGe/Si MQWs (multi quantum wells) and self-organized Ge/Si islands grown by UHV/CVD system // International Journal of Modern Physics B. 2002. V. 16, N. 28—29. P. 4228—4233.
- 14. Rappaport N., Finkman E., Boucaud P., Sauvage S., Brunhes T., Thanh V. Le., Bouchier D., Schacham S. E. Photoconductivity of Ge/Si quantum dot photodetectors // Infrared physics & technology. 2003. V. 44. P. 513—516.

- 15. **Герасименко Н. Н.** Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 30—41. 16. **Parkhomenko Yu. N., Belogorokhov A. I., Gerasimen**
- 16. Parkhomenko Yu. N., Belogorokhov A. I., Gerasimenko N. N. et al. Properties of self-organized SiGe nanostructures formed by ion implantation // Semiconductors. 2004. V. 38, N. 5. P. 572—575.
- 17. **Gaiduk P. I., Nylandsted Larsen A., Lundsgaard Hansen J., Wendler E., Wesch W.** Self-assembling of nanavoids in 800-keV Ge-implanted multilayered structures // Physical Review B. 2003. V. 67. P. 235311 (1—4).
- 18. Gaiduk P. I., Nylandsted Larsen A., Lundsgaard Hansen J., Steinmann E. A. Nanovoids in MBE-grown SiGe alloys implanted in situ with Ge^+ ions // Physical Review B. 2003. V. 61. P. 235310 (1—7).
- 19. **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).
- **A. V. Voitsekhovskii**¹, Professor, Head of Department, e-mail: vav@elefot.tsu.ru, **N. A. Kulchitskii**², professor, e-mail: n.kulchitsky@gmail.com, **A. A. Melnikov**², professor, **S. N. Nesmelov**¹, Senior Staff Scientist,
- A. P. Kokhanenko¹, professor, K. A. Lozovoy¹, Post-Graduate Dtudent
- ¹ National Research Tomsk State university, Tomsk, Russia
- ² Moscow State Institute of Radio Engineering, Electronics and Automation (Technical university), Moscow, Russia

Modern Methods of Creation of Structures with Ge/Si Quantum Dots

Technology features of creation of structures with quantum dots based on a Ge/Si system using molecular beam epitaxy in the Stranski—Krastanov mode, submonolayer molecular beam epitaxy, vapor deposition, and ion implantation are considered. Results on growth of quantum dot structures in different scientific groups are represented. The size of Ge quantum dots in silicon matrix 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, vapor deposition, ion implantation, silicon, germanium.

References

- 1. **Aqua J.-N.**, **Berbezier I.**, **Favre L.**, et al. Growth and self-organization of SiGe nanostructures. *Physics Reports*.
- 2013. V. 522. P. 59—189. 2. **Brunner K.** Si/Ge nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* 2002. V. 65, N. 27. P. 27—72.
- 3. Lozovoy K. A., Voitsekhovskiy A. V., Kokhanenko A. P. et al. 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.
- 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. V. 95, N. 9. P. 1866—1882.
- 5. 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.
- 6. **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.

 7. **Yurasov D. V., Drozdov Yu. N.** Critical Thickness for
- 7. 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. 8. Makarov A. G., Ledentsov N. N., Tsatsul'nikov A. F.
- 8. Makarov A. G., Ledentsov N. N., Tsatsul'nikov A. F. et al. Optical properties of structures with ultradense arrays of Ge QDs in an Si matrix. *Semiconductors*. 2003. V. 37, N. 2. P. 210—214.
- 9. **Cirlin G. E., Werner P., Gosele G.** et al. Optical properties of submonolayer germanium clusters formed by molecular-beam epitaxy in a silicon matrix. *Technical Physics Letters*. 2001. T. 27, N. 1. C. 14—16.

 10. **Thanh V. L., Bouchier D., Debarre D.** Fabrication of
- 10. **Thanh V. L., Bouchier D., Debarre D.** Fabrication of SiGe quantum dots on a Si(100) surface. *Physical review B*. 1997. V. 56, N. 16. P. 10505—10510.

- 11. **Boucaud P., Sauvage S., Elkurdi M., Mercier E., Brunhes T., Thanh V. Le., Bouchier D.** Optical recombination from excited states in Ge/Si self-assembled quantum dots. *Physical review B.* 2001. V. 64. P. 155310 (1—6).
- 12. **Boucaud P., Thanh V. Le., Sauvage S., Debarre D., Bouchier D.** Intraband absorption in Ge/Si self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*. 1999. V. 74, N. 3. P. 401–403.
- 13. Yu J., Huang C., Cheng B., Zuo Y., Luo L., Wang Q. Type-II SiGe/Si MQWs (multi quantum wells) and self-organized Ge/Si islands grown by UHV/CVD system. *International Journal of Modern Physics B.* 2002. V. 16. N. 28—29. P. 4228—4233.
- 14. Rappaport N., Finkman E., Boucaud P., Sauvage S., Brunhes T., Thanh V. Le., Bouchier D., Schacham S. E. Photoconductivity of Ge/Si quantum dot photodetectors. *Infrared physics & technology.* 2003. V. 44. P. 513—516.
- 15. **Gerasimenko N. N.** Nanorazmernye struktury v implantirovannykh poluprovodnikakh. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal.* 2002. V. 46. N. 5. P. 30—41.
- 16. **Parkhomenko Yu. N., Belogorokhov A. I., Gerasimenko N. N.** et al. Properties of self-organized SiGe nanostructures formed by ion implantation. *Semiconductors*. 2004. V. 38, N. 5. P. 572—575.
- 17. **Gaiduk P. I., Nylandsted Larsen A., Lundsgaard Hansen J., Wendler E., Wesch W.** Self-assembling of nanavoids in 800-keV Ge-implanted multilayered structures. *Physical Review B.* 2003. V. 67. P. 235311 (1—4).
- 18. Gaiduk P. I., Nylandsted Larsen A., Lundsgaard Hansen J., Steinmann E. A. Nanovoids in MBE-grown SiGe alloys implanted in situ with Ge⁺ ions. *Physical Review B*. 2003. V. 67. P. 235310 (1—7).
- 19. **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).

- **Л. В. Соколов**, д-р техн. наук, проф. МАИ, филиал МАИ "Стрела" e-mail: sokol@niiao.com,
- **А. А. Жуков**, д-р техн. наук, ОАО "Российские космические системы", e-mail: contact@rniikp.ru,
- **Н. М. Парфёнов**, канд. техн. наук, доц., Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), e-mail: pnm334@mai.ru,
- A. E. Ануров, ОАО "Российские космические системы", e-mail: anurov_aleksey@mail.ru

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЪЕМНОГО МИКРОПРОФИЛИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДАТЧИКОВ И МЭМС

Поступила в редакцию 28.04.2014

Приведены результаты анализа основных способов микропрофилирования объемных микромеханических структур в кремнии при изготовлении чувствительных элементов датчиков, исполнительных устройств и МЭМС, а также сравнительные данные по техническим характеристикам современного технологического оборудования ведущих мировых производителей МЭМС. Предложена классификация способов микропрофилирования. Сравниваются достоинства и недостатки рассматриваемых технологий и технологического оборудования для их реализации, позволяющие выбрать наиболее эффективное решение.

Ключевые слова: МЭМС-устройства, микропрофилирование, глубинное анизотропное травление, плазменное травление, индуктивно-связанная плазма, Bosch-процесс травления, электронно-циклотронный резонанс

Введение

Избирательное травление кремния для создания микросенсоров с трехмерной (3D) объемной структурой как технологию "объемной" микромеханики впервые использовали в 1966 г. и этот год считают годом рождения МЭМС-технологии [1], хотя процессы формирования микромеханических структур начали отрабатывать в 1954 г. с момента открытия фирмой *Bell Laboratories* пьезорезистивного эффекта в кремнии [2]. По другим источникам [3], базисом развития технологии глубинного объемного травления кремния считают процессы, разработанные в 70-х годах прошлого века.

В 1982 г. К. Петерсон (фирма IBM) в работе [4], а в 1983 г. В. И. Ваганов в монографии [5] обратили внимание на уже состоявшееся появление новых направлений, базирующихся на использовании полупроводниковой микротехнологии и кремния как конструктивного материала для формирования микромеханических структур. При этом в работе [5] приведен анализ способов изотропного и анизотропного травления кремния для

различных кристаллографических плоскостей и направлений на базе достигнутого уровня развития технологии в тот период времени.

Динамика развития МЭМСтехнологий может быть проанализирована на базе обзорных статей, опубликованных в разные периоды времени [2, 6—9].

В начале 70-х годов XX в. такое травление было названо "микрофрезерованием", а затем — "объемной микромеханикой", под ко-

торой понимается формирование микромеханических 3D-структур или локальных полостей в кремниевой пластине [2].

Для формирования микроструктур на основе "поверхностной микромеханики" в 80-х годах прошлого века начали применять травление кремния с использованием скрытого слоя. В конце 90-х годов началось освоение и производство нового поколения микросенсоров и микроактюаторов (исполнительных устройств) с гетероструктурой "кремнийна-изоляторе" (SOI) на базе созданного консорциума "INDUSTRY CONSORTIUM", объединившего 28 ведущих мировых производителей полупроводниковых интегральных микросхем (рис. 1).

Одним из пионеров в разработке и применении SOI-структур для производства ответственных полупроводниковых интегральных микросхем была американская фирма IBM.

В последние годы наблюдается тенденция по созданию функционально завершенных микросистем, состоящих из сенсоров, микроактюаторов, электронных схем, сформированных на одной об-



Рис. 1. Состав КНИ-консорциума ведущих мировых производителей полупроводниковых интегральных микросхем

щей подложке. Такие высокоточные микросистемы потребляют малую энергию, отличаются низкими массогабаритными характеристиками, а при групповом способе производства — низкой ценой.

С появлением высокопроизводительного технологического оборудования для анизотропного травления кремния стало возможным массовое производство МЭМС-устройств, которые ранее изготовлялись в лабораторных условиях. При этом открываются возможности создания МЭМС-устройств новых поколений, которые не могут быть реализованы на основе существующих в настоящее время технологий [10].

Сравнительный анализ известных способов травления кремния

Анализ различных способов травления проведен по литературным и интернет-источникам информации [2—14]. Учитывая значительный объем информации и в целях упрощения сравнительного анализа базовых принципов, лежащих в основе конкретного способа травления, основные сведения для анализа систематизированы в табл. 1—8.

В *Bosch*-процессе для травления кремния используется фторсодержащая плазма, совместно с плазмой фторуглерода для обеспечения пассивирования боковых стен и улучшения селективности к маске [15]. Полный цикл процесса — это травление и затем осаждение полимера, который повторяется много раз, чтобы достигнуть глубокого, вертикального профиля. Это обеспечивается исходными газами, молекулы которых разбиваются на реактивные частицы в области высокоплотной плазмы до контакта с поверхностью пластины, к которой приложено ВЧ напряжение смещения. Этот процесс не может быть выполнен в системе реактивно ионного травления (РИТ), поскольку в этой системе баланс ионов по отношению к сво-

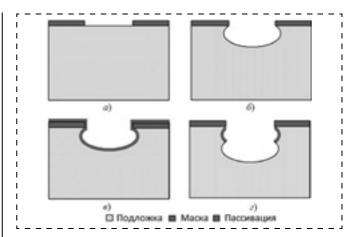


Рис. 2. Bosch-процесс травления кремния:

a — формирование маски; δ — первый этап изотропного травления; ϵ — этап пассивации; ϵ — второй этап изотропного травления

бодным радикалам не позволяет достичь необходимой анизотропии травления. Необходимый баланс может быть достигнут в системах высокоплотной плазмы (HDP), к которым относятся системы с индуктивно-связанной плазмой (ІСР) и системы электронного циклотронного резонанса (ЭЦР). Наиболее широкое использование получили реакторы индуктивно-связанной плазмы. Гексофторид серы (SF₆) является исходным газом, используемым для создания радикалов фтора при травлении кремния. Молекула SF₆ расщепляется в высокоплотной плазме с образованием свободных радикалов фтора. Пассивирование боковых стенок и защита маски осуществляется с использованием октофторциклобутана (c- C_4F_8). Циклический фторуглерод диссоциирует в высокоплотной плазме с образованием СР₂ и более длинных радикальных цепей. Они осаждаются в виде фторуглеродных полимеров на травящихся поверхностях. Профиль (рис. 2), скорость травления и селективность

Таблица 1

Жидкостное анизотропное травление

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки
С угловой компенсацией 1.1. В р-ре КОН пониженной концентрации	Защитная маска в направлениях (110), пошаговое стравливание. Модель базируется на межатомной теории, объясняющей процессы расслоения кремния в направлениях (111)	Модель позволяет понять про- исхождение объемной формы травления в плоскости (100), раскрывает подходы к понима- нию механизма анизотропного травления на кремнии (100)	Низкая скорость травления, образование микропирамид, большое число маскирований и литографий (не менее пяти)
1.2. В р-ре пониженной концентрации ТМАН + + персульфат аммония	Снижение концентрации p-pa ТМАН путем добавления пер- сульфата аммония	Ограничение образования мик- ропирамидальных формирова- ний на поверхности кремние- вой мембраны	С повышением концентрации ТМАН до 25% снижалась селективность к алюминиевому слою
1.3. В p-ре КОН под воздействием физических процессов:			
1.3.1. Микроволновое облучение	Облучение частотой 2,452,54 ГГц	Увеличение скорости травления в 6 раз	_
1.3.2. Облучение ультразвуковой частотой	Травление в ультразвуковой ванне	Уменьшение шероховатости поверхности	_

Анизотропное электролитическое травление

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки
1. В растворе ТМАН	Кремний (100), <i>p</i> -типа, требования к шероховатости поверхности до микроскопических, а в ряде случаев до наноскопических. Исследование влияния способа первоначальной очистки кремния путем удаления собственного оксида в буферном NF(BF) или в NH ₄ BF ₄ на соотношение гидрофильность/гидрофобность <i>p</i> -кремния или же NH ₄ F и HF в объемном соотношении 7:1.	Оценка морфологии травленной поверхности при различных способах первоначальной очистки оценивали с помощью exsitu атомно-силового микроскопа (Торотетіх Explorer System). Хорошо управляемый и воспроизводимый процесс травления мембраны заданной толщины. IR-VASE метод спектроскопической эллипсометрии с изменя-	Деградация травления, обусловленная ростом кристаллов Czochralski. Увеличение неровностей на поверхностях (111) и (100)
1.1. В 5%-ном растворе	Приложенный к пластине потенциал изменялся в течение травильного цикла от -3 до 0 В со скоростью 20 мВ/с. Для маскирования при травлении использовался $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$, сформированный методом LPCDV. Травление Si (100) проводили в открытой цепи ($J=0$) в течение 1 ч	емым углом позволяет измерять толщину кремниевой мембраны в интервале от 2 до 33 мкм	
1.2. В 5 %-ном растворе на глубину до 500 мкм	Кремний (110)	Хорошо управляемый и воспро-изводимый процесс травления мембран	Деградация травления, обусловленная ростом кристаллов Czochralski. Увеличение неровностей на поверхностях (111) и (100)
1.3. В 30 %-ном раство- ре КОН	p -кремний (100) с эпитаксиальным слоем n -кремния (20 мкм), защитная маска $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ (0,3 мкм)	Индикация протрава <i>p</i> -подложки, а также контакта травителя с эпитаксиальным слоем осуществляется по скачку тока на индикаторе. Самоостановка травления на эпитаксиальном слое при подаче на него потенциала пассивации	Разброс по толщине мембраны составлял 10 % из-за неравномерности выращивания эпитаксиального слоя <i>п</i> -типа. Шероховатость поверхности значительно ниже, чем при травлении в ТМАН

Плазменное травление

Таблица 3

		11лазменное травление	
Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки
Глубинное ионнореактивное травление (DRIE) П.1. Для F-содержащих газов Т.2. Для Cl-содержащих газов	На основе термической реакции между F и Si В реакторах с низкой плотностью плазмы	Бомбардировка ионами сводится к минимуму. Высокие скорость травления и селективность к маске Хорошее управление профилем кремниевой структуры	За счет бомбардировки ионами наводится заряд в Si пластине. Уменьшаются скорость травления до 0,3 мкм/мин и
1.3. Под действием магнитного поля (MERIE)	На основе магнет- ронного источника плазмы	Повышенные скорость травления и селективности к маскирующим покрытиям по сравнению с DRIE на ос- нове F-содержащих газов	селективность к диоксиду Si до 20:1 Ухудшение возможности управления профилем травления по сравнению с F-содержащими газами

Комбинация глубинного сухого и жидкостного анизотропного травления

Таблица 4

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки
Комбинация глу- бинного сухого и жидкостного ани- зотропного трав- ления	Трехстадийный процесс: травление с фронтальной стороны пластины глубоких канавок с последующим их заполнением поликремнием, травление обратной стороны пластины, безмаскирующее жидкостное травление в объёме пластины Si	Травление на большую глубину, вплоть до нескольких сот микрометров. Расширяются возможности МЭМСтехнологий	Невозможен прецизи- онный контроль разни- цы высот в структуре, обусловленной <i>RIE lag</i> эффектом

Травление в высокоплотной индуктивно-связанной плазме (ІСР)

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки
1. Анизотропное травление в камере пониженного давления при сверхнизкой температуре	ICP создается в камере пониженного давления. При этом рабочий столик в камере одновременно является встроенной частью гелиевого реактора и охлаждается до температуры ниже –1000 °C (Alcatel 601E), при этом закон переноса Кнудсена является главным транспортным механизмом в плазме низкого давления	Получен высокоанизотропный профиль травления глубиной 50 мкм при ширине канавок 2 мкм на кремниевых пластинах толщиной 210 и 375 мкм. Скорость травления 5 мкм/мин. Низкие температуры уменьшают подтрав без применения угловых компенсаторов. Обеспечивается контролируемый процесс травления элементов МЭМС таких как интегральные сенсоры давления и микроакселерометры. Плотность ионов как минимум на порядок выше по сравнению с DRIE -травлением	Остается достаточно высоким боковой подтрав. Усложняется конструкция травильной системы в целом, увеличивается ее цена. При травлении на глубину более 50 мкм увеличивается подтрав под маску, а после 10 минут травления появляется боковой уклон (slight bowing). Усложнение конструкции травильной установки и увеличение ее цены
Под воздействием СВЧ мощности	Сравнивались два процесса травления — при использовании травителей на основе газовых смесей галогенов Cl ₂ или F. При этом давление для газов с Cl ₂ было значительно ниже, чем для F. Формировались канавки в кремнии шириной 1,4 мкм и глубиной 65 мкм с аспектным отношением 46	Травление кремния в Cl ₂ обеспечивает лучшее разрешение и управляемый профиль травления по сравнению с травлением в F. Селективность при травлении F к гальваническому никелю составляла 23, скорость травления — 90195 нм/мин. Стенки были вертикальными, примерно одинаковой ширины до и после травления. Таким образом F-содержащие газы имеют такие преимущества, как высокую скорость травления, селективность и аспектное соотношение без пассивации или охлаждения пластины	При травлении в Cl_2 — низкие скорость травления и селективность к маске, а при травлении с F — подтравливание под маску. При этом подтравы уменьшаются, если для маскирования использовали гальванический никель
2. Комбинация процессов травления и пассивации в одном цикле формирования микроструктур (Bosch-процесс глубинного сухого травления Si)	В реакторе "Multiplex" фирмы STS ("Stuface Tehcnology Systems") травится монокремний (100) в газовой смеси SF_6/O_2 с последующей пассивацией в C_4F_8 и многократным повторением процессов травления и пассивации. Используется специальная маска — PREVAIL	Высокая скорость травления на большую глубину до 300 мкм. Толщина кремниевых пластин 725 мкм. Селективность к tetraetil ortosilicate 240:1. Угол наклона боковых стенок составил 87,4°. Изучен механизм травления с помощью in situ спектроктроскопической эллипсометрии. Достигнуто высокое аспектное отношение (> 30), селективность к маске (> 300) сочетается с высокой скоростью травления	
2.1. <i>Воясh</i> -процесс с переключением плазмы	Травление Si (100) в газовой смеси C_4F_8 при температуре 10° С и подаче смещения 70 Вт в области радиочастоты. Маскирующее покрытие из осажденного титана толщиной 3002000 нм на установке МКС. Применялся фоторезист SPR-950	(> 3 мкм/мин). Канавки в Si с вертикальными стенками глубиной до 50 мкм. Высокая скорость травления до 7 мкм/мин	

Комбинация глубинного сухого травления в индуктивно-связанной плазме в газовой среде Cl_2 жидкостного анизотропного травления в ЭДП

Таблица 6

Таблица 7

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки
Комбинация глу- бинного сухого ICP в Cl ₂ и жидкостного анизотропного в ЭДП	Плазменное глубинное травление <i>p</i> ++ и монокремния с последующим дотравливанием в ЭДП. Использовалась двухслойная маска из низкотемпературной (420 °C) двуокиси Si (90 нм), осажденной на монокремний, и слоя 230 нм никеля	микромеханической структуры (анкеров Si	Высокая токсич- ность ЭДП

Анизотропное глубинное травление в плазме высокой плотности при электронно-циклотронном резонансе

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки	
Анизотропное глубинное травление в плазме высокой плотности при электронноциклотронном резонансе	В реакторе типа ICP-MET фирмы Alkatel	зависимым возбуждением.	При травлении во фторсодержащих газах на подложке кремния обнаружен слой 0,10,4 нм, состоящий из продуктов реакции диоксида кремния и фтора	

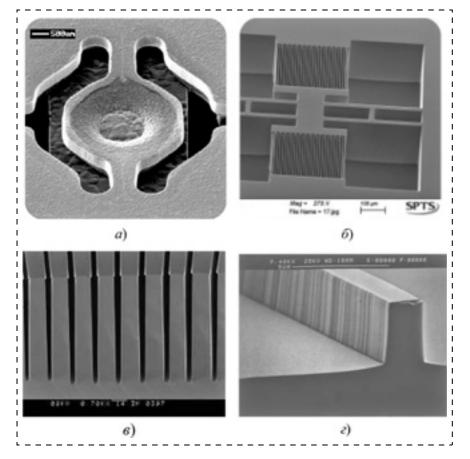


Рис. 3. РЭМ изображение локальных областей микропрофилированного кремния в МЭМС-устройствах [15, 18—23]:

a и δ — упругие элементы; ϵ и ϵ — микроканавки

к материалу маски задают, регулируя продолжительность этапов травления и осаждения или отношением времен двух этих этапов [15, 16].

Изображения образцов микропрофилированного кремния представлены на рис. 3, 4.

Анализ технических характеристик современного технологического оборудования ведущих мировых производителей

Сравнительные характеристики современного технологического оборудования для микропрофи-

лирования кремния ведущих мировых производителей приведены в табл. 9.

Фирмой Sentech выпускается модель установки SI-500-300 под пластины диаметром 300 мм, что более характерно для установок, предназначенных для массового производства [30]. Число обрабатываемых пластин зависит от диаметра электрода и размеров самих пластин. Как правило, это одна пластина диаметром 200 или 150 мм, 1—2 пластины диаметром 100 мм и три пластины диаметром 76 мм. Во всех рассмотренных установках загрузка пластин выполняется через загрузочный шлюз. В установке ALOES фирмы SPTS находится загрузочный шлюз карусельного типа на две пластины. В установке RIE-800iPBC реализована роботизированная загрузка/выгрузка пластин из кассеты в кассету. Фирма Sentech предлагает установку роботизированных манипуляторов для загрузки/выгрузки пластин как дополнительную опцию для установок, имеющих загрузочный шлюз. Скорость травления кремния, заявленная

производителями, варьируется от 4 мкм/мин (Sentech SI-500) до 50 мкм/мин (Samco RIE-800iPBC). Основное различие скоростей травления заключается в травлении разных по размерам элементов. При уменьшении топологических размеров элементов до единиц микрометров скорость травления падает в 1,5-3 раза. Достижимая равномерность травления по пластине диаметром 100 мм для установок ALOES и PlasmaPro Estrelas100 составляет ± 3 %, для 1-500 < 5 %. Для остальных установок в открытых источниках данные не приво-

Глубинное травление в трансформаторно-связанной плазме

Таблица 8

Способ	Базовый принцип	Достоинства	Недостатки	
Глубинное травление в трансформаторно-связанной плазме	Достаточно высокая плотность ионного потока (4 мА/см²) на обрабатываемую поверхность Si (100) КЭФ-4,5 при относительно малой энергии ионов (4050 эВ). В качестве рабочей смеси газов использовались SF ₆ и CCl ₄ при соотношении скоростей газовых потоков 1:3. Мощность разряда 300400 Вт	скоростью и независимым контролем энергии и плотности ион-	При использовании SiO_2 в качестве маски проявляется специфическое влияние маски на геометрические параметры профиля травления, что обусловлено накоплением положительного заряда в маске. Это приводит к искажению траектории ионного потока, а в результате к подтраву боковых стенок структуры на границе SiO_2 — Si	

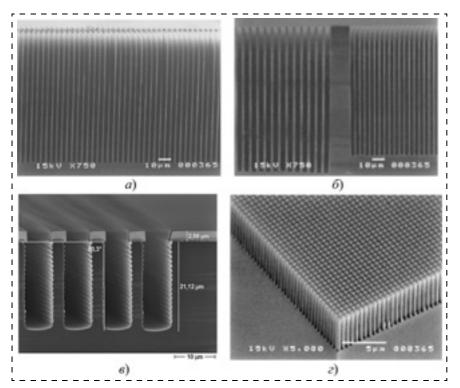


Рис. 4. РЭМ изображение локальных областей микропрофилированного кремния в МЭМС-устройствах [24—30]:

 $a, \, \delta, \, \epsilon$ — микроканавки; ϵ — микростолбики

Таблица 9 Сравнительные характеристики технического уровня оборудования на основе индуктивно-связанной плазмы с РИТ-источником для микропрофилирования кремния

Модель оборудования	ALOES STS ICP Multiplex Advanced Oxide Etch (AOE) system	STS ICP DRIE	PlasmaPro Estrelas100	RIE- 400iPB	RIE- 800iPBC	SI-500 PTSA ICP Plasma Etcher	
Компания, страна	SPTS (США, Англия)		Oxford Instruments (Англия)	Samco (Япония)		Sentech Instruments GmbH (Герма- ния)	
Мощность ICP- источника, кВт	3	1,2	_	_	_	1,2	
Мощность РИТ- источника, Вт	1000	350	_	_	_	600	
Рабочие газы	CH ₄ , C ₃ F ₈ , C ₄ F ₈ , SF ₆ , CHF ₃ , Ar, O ₂ , CF ₄						
Диаметр пластин, мм	_	_	до 200	до 100	100, 150, 200	до 200	
Скорость трав- ления кремния, мкм/мин	_		более 25	до 12	до 50	до 4	
Равномерность травления на пластине диаметром 100 мм	±3 %	_	±3%	_		<5%	
Селективность травления крем-ний/ фоторезист			до 250:1	до 250:1	до 250:1	до 40:1	
Материалы для травления	Si, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Si*		Si, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, Si*	Si, SiO ₂ , SOI	Si, SiGe, SiO ₂	Si, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, Si*	
Источник информации	[19—24]		[15]	[25—29]		[30]	

дятся, однако описание установок позволяет сделать вывод о схожих параметрах равномерности. Селективность травления кремния по отношению к фоторезисту для установок PlasmaPro Estrelas100, RIE-400iPB и RIE-800iPBC составляет до 250:1, для SI-500 — 40:1. Аспектное соотношение протравливаемых канавок на установке PlasmaPro Estrelas100 составляет 70:1, на установке RIE-400iPB — 33:1. остальные производители не приводят подобную информацию.

Изображения образцов микропрофилированного кремния, полученного ОАО "Российские космические системы" в процессе травления на установке Sentech SI-500, представлены на рис. 5. Микропрофилирование проводили при температуре подложки -10 °C, мощности ИСП-источника 1200 Вт, смещении на ВЧ-электрод 25 В на этапах травления и 5 В на этапе осаждения. Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JCM-6000 фирмы *JEOL* (Япония). При травлении канавок глубиной 400 мкм и шириной 20 мкм аспектное соотношение составило 20:1.

Во всех рассматриваемых установках применяются источники с индуктивно-связанной плазмой и высокочастотным смещением на подложкодержатель. В связи с одинаковыми задачами набор используемых газов одинаков, однако конструктивно газовые линии могут отличаться в связи с применением различных "ноу-хау", запатентованных производителями [15, 18, 25, 30]. Газы О₂ и СҒ₄ применяют для плазмохимической очистки рабочей камеры. В Boschпроцессе требуется точное поддержание температуры пластины $\pm 0,5$ °C, что достигается благодаря использованию чиллеров с типичным диапазоном температур -30...+80 °C [30]. Большинство установок рассчитаны на диаметр обрабатываемых пластин 200 мм,

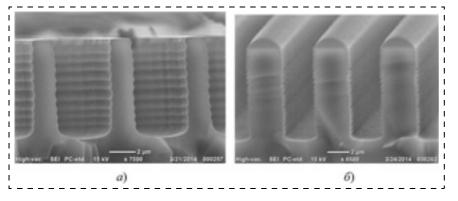


Рис. 5. РЭМ изображения канавки, полученной в *Bosch*-процессе на установке Sentech SI-500:

a — без фоторезистивной маски; δ — с фоторезистивной маской



Рис. 6. Классификация современных технологий травления кремния для формирования микромеханических 3D-сенсоров и МЭМС

однако есть возможность выполнить подложкодержатель для травления пластин меньшего диаметра (76, 100, 150 мм).

Классификация основных способов формирования объемных структур микромеханических сенсоров и МЭМС в кремниевой подложке

По результатам анализа систематизированных данных (см. табл. 1—8) можно предложить класси-

фикацию технологий формирования объемных структур микромеханических сенсоров и МЭМС (рис. 6—8) в кремниевой подложке.

Проведенный анализ показывает, что при глубинном травлении кремния широко применяют модифицированные технологии ЖХТ травления в растворах едкого кали (КОН) или ТМАН в комбинации с различными воздействующими физическими процессами. Интенсивно развиваются плазменные методы травления кремния с переходом от традици-

онных систем травления в низкоплотной плазме с емкостной связью к системам со средней и высокой плотностью плазмы.

Наиболее эффективные результаты достигнуты при травлении кремния (100) в многокомпонентной галогенно- и кислородосодержащей газовой смеси SF_6/O_2 и последующей пассивации в C_4F_8 или полимером (осажденной пленкой) в одном цикле травления в реакторе фирмы "MultiplexICP". За рубежом эта технология получила название Bosch-процесс глубинного травления кремния.

Преимущества *Bosch*-процесса: высокая скорость травления 2,7 мкм/мин на глубину до 300 мкм с углом наклона стенок 87,4°, селективность к маскирующему покрытию >240:1, аспектное отношение около 30, существенное уменьшение подтрава под маску. При этом контроль процесса травления реализован *in situ* спектроскопической эллипсометрией, а толщина мембраны контролируется в пределах 2...33 мкм. Оборудование становится более универсальным, что позволяет об-

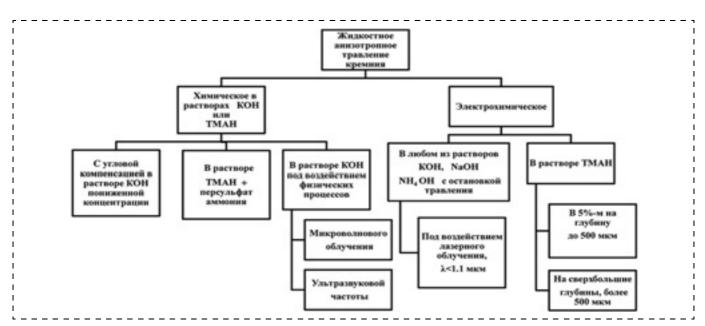


Рис. 7. Классификация основных способов жидкостного анизотропного травления кремния

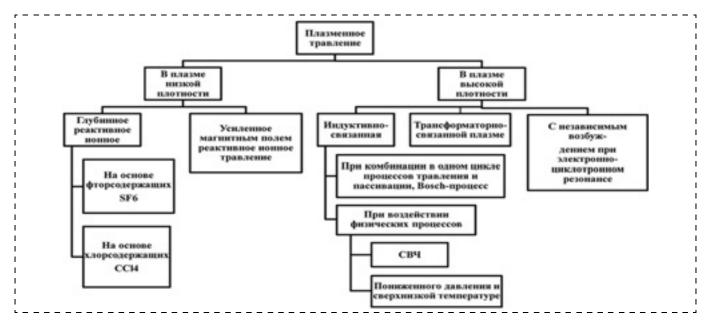


Рис. 8. Классификация основных способов плазменного травления кремния

рабатывать широкую номенклатуру материалов на большинстве используемых промышленностью подложек. Однако число одновременно обрабатываемых подложек для рассмотренного класса оборудования невысокое — 1—3 пластины.

Заключение

В работе проведена систематизация, классификация и сравнительный анализ современных методов травления кремния для формирования микромеханических 3D-сенсоров и МЭМС.

По результатам анализа сформированы критерии, позволяющие оптимизировать выбор способа травления кремния и тип реактора для формирования объемных микромеханических структур, составы растворов и составы газовых смесей при плазменном травлении.

Определены тенденции развития, которые заключаются в более высоких требованиях к перспективным технологиям травления: по прецизионности (до десятков нанометров), скорости травления кремния (не менее 3 мкм/мин), по аспектному отношению (не менее 30), по селективности к маске (не менее 300), а также равномерности травления кремния по пластине. При этом обеспечивается *in situ* контроль за процессом травления.

Список литературы

- 1. **Wise K. D.** Scanning the special Issue on Integrated Sensors, Microactuators and Microsystems (MEMS) // Proc. of the IEEE. 1988. V. 86, N 8. P. 1531—1533.
- 2. **Соколов Л. В.** Полупроводниковые пьезорезистивные датчики давления // Зарубежная электронная техника. 1990. № 4. С. 68—95.
- 3. **Васильев А., Лучинин В., Мальцев П.** Микросистемная техника. Материалы, технологии, элементная база // Электронные компоненты. 2000. № 4. С. 3—9.

- 4. **Петерсен К. Э.** Кремний как механический материал // ТИИЭР. 1982. Т. 70, № 5. С. 11—15.
- 5. **Ваганов В. И.** Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 64—75.
- 6. **Соколов Л. В.** Твердотельные микроприборы и микросистемы с интегрированными микромеханическими структурами // Зарубежная электронная техника. 1998. № 2. С. 62—78.
- 7. Соколов Л. В. О новых исследованиях и разработках в области сенсорных МЭМС-устройств // Датчики и системы. 1999. № 3. С. 58-61.
- 8. **Соколов Л. В.** Сенсорные твердотельные микроприборы и микросистемы на основе MEMS-технологии // Зарубежная электронная техника. 1999. № 1. С. 93—115.
- 9. **Соколов Л. В.** Современные технологии формирования прецизионных микромеханических структур интегральных кремниевых сенсоров, высокоинтегрированных сенсорных и МЭМС-устройств // Зарубежная электронная техника. 2002. № 2. С. 40—77.
- 10. **Соколов Л. В.** Анализ возрастающих потребностей в микроэлектромеханических сенсорах и МЭМС // Датчики и системы. 2005. № 6. С. 41—43.
- 11. Соколов Л. В., Парфенов Н. М., Жуков А. А., Данилин А. А. Современные технологии формирования трехмерных микромеханических структур при создании чувствительных элементов кремниевых датчиков и МЭМС микросистем // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 9. С. 56—62.
- 12. Соколов Л. В., Архипов С. Н., Школьников В. М. Исследование механизма глубинного анизотропного химического травления при формировании объемных микромеханических структур в кремнии (100) // Микроэлектроника. 2003. Том 32, № 3. С. 194—202.
- 13. Соколов Л. В., Жуков А. А., Парфенов Н. М., Игошин С. О. Исследование технологических ограничений фотолитографии по рельефной поверхности пластины КНИ при формировании 3D микромеханической структуры интегрального тензопреобразователя // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 2. С. 89—92.
- 14. **Sokolov L. V.** Research of SOI Microelectromechanical Sensors with a Monolithic Tensoframe for High-Temperature Pressure Transducers // 219th ECS Meeting Transactions. Advanced Semiconductor-on-Insulator Technology and Related Physics 15. Montreal, QC, Canada. 1—6 May, 2011. Vol. 35, Is. 5. P. 135—141.
- 15. http://www.oxford-instruments.com

- 16. Амиров И. И. Плазменные процессы формирования высокоаспектных структур для микро-наномеханических устройств: Автореферат на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. М.: 2010 г., 43 с.
- 17. Амиров И. И. Плазменное травление материалов в индуктивной плазме для целей микротехнологиии // Тезисы докладов 3-й Международной конференции. роэлектроника и информатика". Москва, Зеленоград. 1997.
- 18. Abdolvand R., Ayazi F. An advanced reactive ion etching process for very high aspect-ratio sub-micron wide trenches in silicon. Atlanta, USA. School of Electrical and Computer Engineering, Georgia Institute of Technology, 2007. P. 17.

19. http://www.spts.com

- 20. http://ikar-impulse.com
- 21. http://www.spts.com/markets/mems/release-etch
- 22. http://www.spts.com 23. http://ikar-impulse.com
- 24. http://www.spts.com/markets/mems/si-drie
- 25. http://www.samcointl.com/tech_notes/pdf/Technical%20 Report %2078.pdf
- 26. http://www.samco.co.jp/simp_ch
- 27. http://www.samcointl.com/tech_notes/pdf/Technical%20 Report %2078.pdf
 - 28. http://www.samcointl.com/process/02_electronic.php
- 29. http://www.princeton.edu/prism/mnfl/the-tool-list/samcorie 800ipb/SAMCO RIE800iPB.pdf
- 30. http://www.sentech.de
- L. V. Sokolov^{1, 2}, Professor, e-mail: sokol@niiao.com, A. A. Zhukov³, Professor, N. M. Parfenov¹, Associate Professor, e-mail: pnm334@mai.ru, A. E. Anurov³
- ¹ Moscow Aviation Institute (National Research University)
- ² Brach of Moscow Aviation Institute (National Research University) i "Arrow"

³ OAO "Rocket-space Systems"

Analysis of Modern Technologies Surround Microproteinuria Silicon for the Production of Sensitive Elements of Sensor and MEMS

The review gives the results of the main microshaping methods of bulky micromechanical structures in silicon when producing sensors' sensitive elements, actuators and MEMS, as well as comparative data on technical characteristics of modern production machinery of leading MEMS manufacturers. Classification of microshaping methods is suggested. Advantages and disadvantages of the technologies under discussion are compared.

Keywords: MEMS units, microshaping, deep anisotropic etching process, plasma etching, inductively coupled plasma, Bosch etching process, electron-cyclotron resonance

References

- 1. Wise K. D. Scanning the special Issue on Integrated Sensors, Microactuators and Microsystems (MEMS). Proceedings of the IEEE. 1988. V. 86, N. 8. P. 1531—1533.

 2. **Sokolov L. V.** Poluprovodnikovie piezorezistivnie datchiki
- davlenia. Zarubezhnia elektronnia technika. 1990. N 4. P. 68-95.
- 3. Vasiliev A., Luchinin V., Maltcev P. Mikrosistemnia technika. Materiali technologii, elemntnia baza. Elektronnie
- komponenti. 2000. N 4. P. 3–9.
 4. **Peterson K. E.** Kremni kak mechanicheski material. *TIIER*. 1982. V. 70, N 5. P. 11–15.
- 5. Vaganov V. Integral'nie tenzopreobrazovateli. M.: Energoatomizdat, 1983. P. 64-75.
- 6. Sokolov L. V. Tverdotelnie mikropribori i mikrosistemi s integrirovannimi mikromechanicheskimi strukturami. Zaru-
- bezhnia elektronnia technika. 1998. N 2. P. 62—78.
 7. **Sokolov L. V.** O novich issledovaniach i razrabotkach v oblasti sensornich MEMS — ustroytv. *Datchiki i sistemi*. 1999. N 3. P. 58-61.
- 8. **Sokolov L. V.** Sensornie tverdotelnie mikropribori i mikrosistemi na osnove MEMS-technologii. *Zarubezhnia ele*ktronnia technika. 1999. N 1. P. 93-115.
- 9. Sokolov L. V. Sovremennie technologii formirovania prezizhionnich mikromechanicheskich struktur,integralnich kremnievich sensorov, visokointegrirovannich sensornich -MEMS — ustroystv. Zarubezhnia elektronnia technika. 2002. N 2. P. 40-77.
- 10. Sokolov L. V. Analiz vozrastayachich potrebnostey v mikroelektromechanicheskich sensorach i MEMS. Datchiki i sistemi. 2005. N 6. P. 41-43.
- 11. Sokolov L. V., Zhukov A. A., Parfenov N. M., Danilin A. A. Sovremennie technologii formirovania trechmernich mikromechanicheskich struktur pri sozdanii chuvstvitelnich elementov kremnievich datchikov i MEMS mikrosistem. Poverchnost'. Rentgenovskie, sinchrotronnie i neytronnie issledovania. 2010. N 9. P. 56-62.
- 12. Sokolov L. V., Archipov S. N., Chkolnikov V. M. Issledovanie mechanizma glubinnogo anizotropnogo chimicheskogo travlenia pri formirovanii obymnich mikromechanicheskich struktur v kremnii (100). Mikroelektronika. 2003. V. 32, N 3. P. 194-202.

- 13. Sokolov L. V., Zhukov A. A., Parfenov N. M., Igochin S. O. Issledovanie technologicheskich ogranichenya fotolitogratii po relefnoy poverchnosti plastini KNI pri formirovanii 3D mikromechanicheskoy strukturi integralnogo tenzopreobrazovatelia // Poverchnost. Rentgenovskie, sinchrotronnie i neytronnie issledovania. 2013. N 2. P. 89-92.
- 14. Sokolov L. V. Research of SOI Microelectromechanical Sensors with a Monolithic Tensoframe for High-Temperature Pressure Transducers. 219th ECS Meeting Transactions. Advanced Semiconductor-on-Insulator Technology and Related Physics 15, Montreal, QC, Canada. 1—6 May, 2011. V. 35, Is. 5. P. 135-141.
 - 15. http://www.oxford-instruments.com
- 16. Amirov I. I. Plazmennie prozessi formirovanya visokoaspektnich struktur dla mikro-nanomechanicheskich ustroystv. Âvtoreferat na soiskanie uchenoy stepeni doktira fiz-mat nauk. M. 2010, P. 43.
- 17. Amirov I. I. Plazmennoye travleniye materialov v induktivnoy plazme dlya tseley mikrotekhnologii. Tezisy dokladov 3 Mezhdunarodnoy konferentsii. "Mikroelektronika i informati-ka". Moskva, Zelenograd. 1997. P. 145—146.
- 18. Abdolvand R., Ayazi F. An advanced reactive ion etching process for very high aspect-ratio sub-micron wide trenches in silicon. School of Electrical and Computer Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332 USA, 2007. P. 17.
- 19. http://www.spts.com
- 20. http://ikar-impulse.com 21. http://www.spts.com/markets/mems/release-etch
- 22. http://www.spts.com
- 23. http://ikar-impulse. com 24. http://www.spts.com/markets/mems/si-drie
- 25. http://www.samcointl.com/tech_notes/pdf/Technical% 20Report %2078.pdf
- 26. http://www.samco.co.jp/simp_ch
- 27. http://www.samcointl.com/technotes/pdf/Technical% 20Report %2078.pdf
 - 28. http://www.samcomtl.com/process/02_electronic.php
- 29. http://www.princeton.edu/prism/mnfl/the-tool-list/ samcorie 800ipb/SAMCO_RIE800iPB.pdf
- 30. http://www.sentech.de

В. М. Березин, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: berezinvm@susu.ac.ru, Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет), г. Челябинск

ПРОЯВЛЕНИЕ КВАНТОВОГО РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА

Поступила в редакцию 15.04.2014

Методом сканирующего электронно-лучевого распыления получена серия тонкопленочных образцов углерода различной толщины. Измерена температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления. Получен эффект перехода от полуметаллического характера проводимости к полупроводниковому с уменьшением толщины пленок. Эффект объясняется на основе теории квантового размерного эффекта электросопротивления.

Ключевые слова: тонкие пленки, углерод, электронно-лучевое распыление, размерные эффекты в тонких пленках

Введение

Теория квантовых размерных эффектов (КРЭ) в тонких пленках развита достаточно давно [1—3]. Известны и некоторые экспериментальные результаты, указывающие на проявления КРЭ [4, 5]. Однако по углеродным пленкам известных данных нет. Упомянутые работы были выполнены в период становления и развития микроэлектроники и интегральней технологии. Минимальный размер элементов микросхем и других устройств в то время составлял 1...10 мкм, что значительно превышает длину волны де Бройля λ_D электронов проводимости. Поэтому КРЭ представляли лишь теоретический интерес.

На современном этапе повышенного интереса к наноструктурам вопрос о возможности проявления КРЭ приобретает особую актуальность. Микроэлектроника уже десять лет как вступила в этап наноэлектроники (минимальный технологический размер стал меньше 100 нм). Тенденция миниатюризации в электронике продолжается. Вместе с тем, в последние годы отмечаются отклонения от эмпирических законов Г. Мура, которые могут быть связаны, в том числе, и с размерными эффектами. Открытие углеродных наноструктур, графена вызвало огромный интерес к углеродной пленочной электронике.

Сущность квантового размерного эффекта в тонких пленках

Нас будет интересовать КРЭ электросопротивления, поэтому будем рассматривать поведение электронов проводимости с уменьшением толщины d пленочного проводника (полупроводника). Будем считать, что пленка в плоскости X0Y имеет неограниченные размеры L_1, L_2 , а по оси Z ее толщина $d \leq \lambda_D$. В полупроводниках и полуметаллах λ_D на несколько порядков больше, чем в металлах, поэтому в дальнейшем будут предполагаться имен-

но эти материалы. Решение уравнения Шредингера для прямоугольной бесконечной потенциальной ямы дает выражение одноэлектронной функции [2]:

$$\psi_{(x, y, z)} = \sqrt{\frac{2}{L_1 L_2 d}} \sin\left(\frac{\pi n z}{d}\right) \mathbf{e}^{i(k_x x + k_y y)}, \qquad (1)$$

где $n=1,\ 2,\ 3,\ ...;\ k_x,\ k_y$ — волновые числа электронов проводимости вдоль осей X и Y.

При этом энергетический спектр электронов разбивается на отдельные перекрывающиеся подзоны:

$$E(n, k_x, k_y) = \frac{(\hbar \pi)^2}{2m^* d^2} n^2 + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m^*}, \qquad (2)$$

где m^* — эффективная масса носителя тока; \hbar — постоянная Планка.

На рис. 1, a в соответствии с формулой (2) схематически изображены три нижние подзоны для рассматриваемой пленки. Плотность электронных состояний в этом случае приобретает ступенчатый характер [5]. На рис. 1, δ в приближении параболического закона дисперсии показана плотность состояния трех подзон. Энергия E_c — дно зоны проводимости, а энергия E_1 относительно E_c определяется выражением [2, 5]

$$E_1 = \frac{(\hbar \pi)^2}{2m^* d^2}.$$
 (3)

Плотность состояния в вышележащих подзонах согласно теории определяется выражением [5]

$$g(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 d} \sqrt{\frac{E_n}{E_1}},\tag{4}$$

где $E_n = E_1 n^2$.

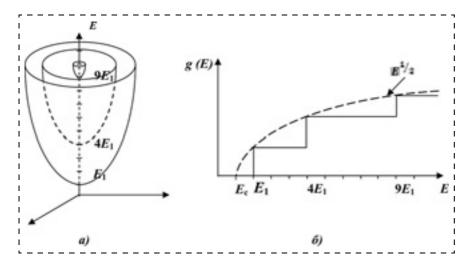


Рис. 1. Структура подзон (a) и плотность электронных состояний (b): сплошная линия — пленка, штриховая линия — объемный образец

Для сравнения на рис. 1, δ штриховой линией показана плотность состояний массивного трехмерного образца.

Квантование энергии и плотности состояний приводит к квантованию концентрации электронов проводимости, что и проявляется как КРЭ при измерении электросопротивления и других кинетических коэффициентов. В частности, на зависимости электросопротивления от толщины пленки могут наблюдаться осцилляции.

В полуметаллах КРЭ изменяет перекрытие зоны проводимости и валентной зоны в зависимости от толщины пленки d. Согласно теории [2] при некоторой толщине d_0 перекрытие исчезает и образуется запрещенная зона E_g , значение которой также зависит от толщины пленки:

$$E_g(d) = E_0 \left[\frac{d_0^2}{d^2} - 1 \right],$$
 (5)

где E_0 — перекрытие зон в массивном полуметалле;

$$d_0$$
 определяется выражением $d_0 = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2 m^* E_0}}$.

Так как электропроводность полуметаллов осуществляется электронами проводимости (e) и дырками (h), для них следует использовать приведен-

ную эффективную массу
$$m^* = \frac{\sqrt{m_e^* m_h^*}}{\sqrt{m_e^* + m_h^*}}$$
 . Из фор-

мулы (5) видно, что теория фактически предсказывает образование запрещенной зоны при $d < d_0$, что соответствует переходу от металлической проводимости к полупроводниковой. В данной работе сделана попытка экспериментальной проверки этого предсказания в пленках углерода на стекле.

На первый взгляд кажется, что экспериментальная проверка теории КРЭ не представляет трудностей. Однако в действительности это не так. Проблема состоит в получении серии однородных образцов, различающихся только толщиной. Подробно условия эксперимента и требования к тонкопленочным образцам обсуждаются в работах [3, 5], где объясняются причины ограниченности экспериментальных подтверждений КРЭ. Наиболее жесткими представляются требования по однородности толщины пленочных образцов и высокой подвижности электронных носителей тока.

Методика эксперимента и его результаты

Идея эксперимента заключалась в экспериментальном обнаружении перехода полуметалл — полупроводник на серии графеноподобных образцов тонких пленок углерода. Образцы получали электронно-лучевым распылением пироуглерода по опубликованной ранее методике [6, 7]. Данные указанных работ по оптическим свойствам подтверждают графеноподобную структуру полученных углеродных пленок. Графеноподобная структура образцов позволяет рассчитывать на увеличение подвижности электронов проводимости и обеспечение высокой однородности пленок по толщине. Поверхностное электросопротивление измеряли полуавтоматическим прибором ИУС-3 по стандартной четырехзондовой методике. Темпера-

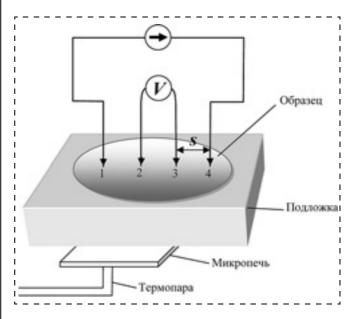


Рис. 2. Схема измерений температурной зависимости электросопротивления

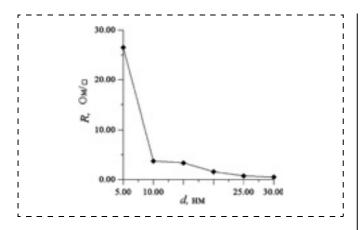


Рис. 3. Зависимость поверхностного сопротивления от толщины пленочных образцов

туру образцов контролировали микропечью и термопарой. Схема измерительной установки представлена на рис. 2.

Эквидистантные зонды (s=1 мм) использовались как источник стабилизированного тока (1, 4) и для измерения разности потенциалов (2, 3). Для всех исследуемых тонкопленочных образцов вы-

полнялось условие $s \gg d$, что позволяет применить полуцилиндрическую симметрию для внешнего электрического поля E(r) и вычислить разность потенциалов между зондами 2 и 3:

$$U_{23} = \int_{s}^{2s} E(r)dr,$$

где r — текущая цилиндрическая координата, отсчитываемая от зонда номер 1 или 4.

После подстановки выражения для поля проводника с цилиндрической симметрией и выполнения интегрирования получаем выражение

$$U_{23} = \frac{\ln 2}{\pi d} \,\rho I_{14},\tag{6}$$

где ρ — удельное электросопротивление пленки; I_{14} — ток, задаваемый генератором тока измерительного прибора.

Применяя дифференциальный закон Ома $E = \rho I$, из формулы (6) легко получить выражение для расчета поверхностного сопротивления R исследуемых пленок:

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}}.\tag{7}$$

В измерителе поверхностного сопротивления ИУС-3 в полуавтоматическом режиме реализуется выражение (7).

На рис. 3 приведена типичная зависимость поверхностного сопротивления образцов от их толщины. Для выяснения причины резкого увеличения электросопротивления для пленок толщиной < 10 нм были сняты его температурные зависимости (рис. 4). Оказалось, что для образцов с d < 7,26 нм эти зависимости имеют активационный характер, указывающий на наличие запрещенной зоны, в то время как для образцов с большей толщиной зависимости имеют полуметаллический характер, свойственный массивным образцам графита. Причем вычисленные экспериментальные значения энергии активации проводимости закономерно возрастают с уменьшением толщины пленки (рис. 5). В целях сравнения с соответствующей формулой теории (5) на рис. 5 приведены экспериментальная (точки) и теоретическая зависимости.

Следует заметить, что измерения проводили на воздухе, но поскольку температура нагрева образ-

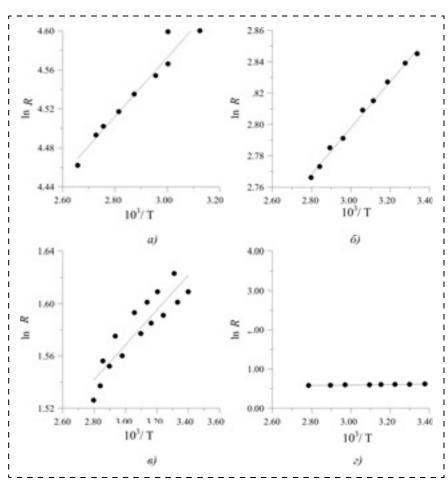


Рис. 4. Температурные зависимости поверхностного сопротивления образцов различной толщины d:

 $a-1,\!65$ нм; $\delta-3,\!3$ нм; $\varepsilon-4,\!95$ нм; $\varepsilon-7,\!26$ нм. Линии проведены по методу наименьших квадратов

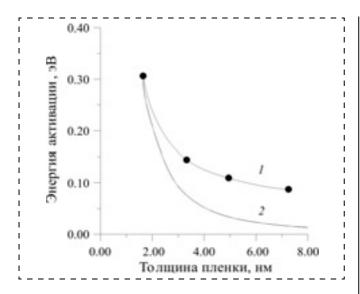


Рис. 5. График зависимости энергии активации от толщины пленки d

1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая кривая

цов не превышала 110 °C, повторяемость результатов в режиме нагрева и охлаждения была в целом хорошей. Точки на рис. 4 снимались в режимах нагрева и охлаждения.

Заключение

В работе методом сканирующего электроннолучевого распыления получена серия тонкопленочных графеноподобных образцов, формируемых в едином технологическом процессе и различающихся только толщиной. На специально созданной экспериментальной установке измерены температурные зависимости поверхностного сопротивления. Показано, что при толщине пленки ≈ 10 нм наблюдается переход полуметалл — полупроводник, который можно рассматривать как проявление квантового размерного эффекта.

Список литературы

- 1. **Лифшиц И. М., Каганов М. И.** Некоторые вопросы электронной теории металлов. І. Классическая и квантовая механика электронов в металлах // УФН. 1953. Т. 69, Вып. 3. С. 419—458.
- 2. **Сандомирский В. Б.** Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла // КЭТФ. 1967. Т. 52, Вып. 1. С. 158—169.
- 3. **Тавгер Б. А., Демиховский В. Д.** Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках // УФН. 1968. Т. 96. С. 61—87.
- 4. **Огрин Ю. Ф., Луцкий В. Н., Арифова М. У.** и др. Температурная зависимость удельного сопротивления и постоянной Холла размерно-квантованных пленок висмута // ЖЭТФ. 1967. Т. 38. Вып. 4 (10). С. 1218—1224.
- 5. Аскеров Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М.: Наука, 1985. 318 с.
- 6. **Троицкий А. А., Березин В. М., Лукашев В. С.** Структура и свойства углеродных пленок, полученных электронно-лучевым распылением в вакууме // Вестник Южно-Уральского университета. Сер. Математика. Механика. Физика. 2012. № 34. С. 130—137.
- 7. **Троицкий А. А., Березин В. М., Лукашев В. С.** Электрические и оптические свойства углеродных пленок, осажденных электронно-лучевым методом // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 10. С. 15—19.

V. M. Berezin, Professor, e-mail: berezinvm@susu.ac.ru South-Ural State University (National Research University), Chelyabinsk

The Manifestation of Quantum Size Effect in Electrical Conductance Thin Films of Carbon

The method of the scanning electron beam sputtering in a single process obtained a series of thin-film samples of different thicknesses of carbon on the glass. Spraying was carried out in an oil-free vacuum apparatus with automated control weight of the resulting film. The target used pyrolytic graphite. Standard four-probe method experimentally investigated dependence of the surface resistivity of the films obtained from the thickness and temperature. Size effect is found: the film thickness is less than 10 nm, a sharp increase in the surface resistivity. For films with a thickness of less than 7 nm observed temperature dependence of the electrical activation. While for thicker films, this dependence wore semimetallic nature inherent bulk samples. Activation energy naturally varies with the film thickness. The effect of the transition from semi-metallic conductivity to the semiconductor is explained on the basis of the well-known theory of quantum size effect conductivity polumetallichesih films. A satisfactory coincidence of the width of the forbidden band, predicted by the theory and the experimental activation energy of electrical conductivity on the film thickness.

Keywords: thin films, carbon cathode sputtering, size effects in thin films

References

- 1. **Lifshic I. M., Kaganov M. I.** Nekotorye voprosy jelektronnoj teorii metallov. I. Klassicheskaja i kvantovaja mehanika jelektronov v metallah. *UFN*. 1953. T. 69. V. 3. P. 419—458.
- 2. **Sandomirskij V. B.** Kvantovyj jeffekt razmerov v plenke polumetalla. *KJeTF*, 1967. T. 52, V. 1. P. 158—169.
- 3. **Tavger B. A., Demihovskij V. D.** Kvantovye razmernye jeffekty v poluprovodnikovyh i polumetallicheskih plenkah. *UFN*. 1968. T. 96. P. 61—87.
- 4. **Ogrin Ju. F., Luckij V. N., Arifova M. U.** i dr. Temperaturnaja zavisimost' udel'nogo soprotivlenija i postojannoj

- Holla razmemo-kvantovannyh plenok vismuta. *ZhJeTF*. 1967. T. 38, V. 4 (10). P. 1218—1224.
- 5. **Askerov B. M.** Jelektronnye javlenija perenosa v poluprovodnikah. M.: Nauka, 1985. 318 p.
- 6. **Troickij A. A., Berezin V. M., Lukashev V. S.** Struktura i svojstva uglerodnyh plenok, poluchennyh jelektronnoluchevym raspyleniem v vakuume. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo universiteta. Serija: Matematika. Mehanika. Fizika.* 2012. N 34. P. 130—137.
- 7. **Troickij A. A., Berezin V. M., Lukashev V. S.** Jelektricheskie i opticheskie svojstva uglerodnyh plenok, osazhdennyh jelektronno-luchevym metodom. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. 2013. N 10. P. 15—19.

Ю. В. Тимошков¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: timoshkov@bsuir.edu.by, **В. И. Курмашев**², д-р техн. наук, проф., вед. науч. сотр., **В. Ю. Тимошков**¹, науч. сотр., **А. А. Сакова**¹, аспирант, e-mail: sakova@bsuir.by

1 Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

² Минский институт управления, г. Минск

ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕЦИЗИОННЫХ 3D-МИКРОСТРУКТУР METOДOM LIGA-LIKE-TEXHOЛОГИИ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ МЭМС

Поступила в редакцию 25.04.2014

Представлены результаты исследования технологических особенностей формирования элементов микроэлектроме-ханических систем методом LIGA-like-технологии. Описаны методы получения микроструктур на основе негативного толстопленочного фоторезиста SU-8 большой толщины с высоким аспектным отношением. Разработана технология заполнения микро- и нанорельефов методом гальванического осаждения.

Ключевые слова: LIGA-like-технология, фоторезист SU-8, нанокомпозиционные материалы, электрохимическое соосаждение

Введение

Одним из наиболее интенсивно и динамично развивающихся направлений мировой индустрии в настоящее время является микросистемная техника. Уменьшение массогабаритных параметров, энергопотребления и снижение стоимости микроустройств позволило значительно расширить сферу применения микросистемной техники.

Однако по-прежнему одной из основных проблем при производстве МЭМС-структур является получение прецизионных микрокомпонентов (таких, как HARMS — high aspect ratio microstructures) с повышенными эксплуатационными характеристиками. Это требует применения принципиально новых как конструкционных, так и функциональных материалов, а также технологий и технических решений [1].

На сегодняшний день наибольший интерес вызывает относительно новый материал, входящий в оба класса, — перманентный негативный толстопленочный фоторезист линейки SU-8 (*MicroChem Corp.*, США).

Перспективность применения SU-8 обусловлена его исключительными свойствами. Толщина структур достигает 1000 мкм, аспектное отношение до 40:1, структуры оптически прозрачны в диапазоне видимого света. Благодаря отличным механическим свойствам, водонепроницаемости, стабильности, однородности и высокому химическому сопротивлению SU-8 применяют для корпусирования элементов полупроводниковой микроэлектроники. Данный фоторезист является уникальным материалом, позволяющим получать сложные 3D-структуры функциональных элементов микроэлектромеханических систем, датчиков давления, волноводов, фильтров (гигагерцового диапазона), биосенсоров и т. д. Оптическая прозрачность SU-8

обусловливает его применение в оптоэлектронике (например, для создания микролинз).

Одной из наиболее перспективных технологий, адаптированной к стандартному оборудованию, используемому в современной микроэлектронике, является LIGA-like-технология, применяемая вместо дорогостоящей LIGA-технологии. В общем случае основными операциями LIGA-like-технологии изготовления компонентов МЭМС являются 2D-литография на плоскости подложки, селективное глубокое травление для получения диэлектрической квази3D-формы элементов, химическое (электрохимическое) осаждение металлов (сплавов) в формы, удаление диэлектрических форм для освобождения металлических функциональных структур.

1. Получение микроформ компонентов МЭМС на основе фоторезиста SU-8

Для создания микроформ компонентов МЭМС использовали фоторезисты марки SU-8: SU-8 2150 и SU-8 3050 на различных подложках (ситалл, стекло, стекло + ITO, медь и др.). Для очистки подложек от органических загрязнений применяли химический метод и метод УФ очистки. Химическую очистку проводили кислотой Каро, которая представляет собой смесь 25 %-ной перекиси водорода (H_2O_2) и 98 %-ной серной кислоты (H_2SO_4) в отношении 1:2. УФ очистку проводили на установке Photo Surface Processor PL16-110D. Процесс очищения состоит из трех стадий: генерации озона из атмосферного кислорода (при длине волны 184,9 нм), озонолиз (образование атомарного кислорода при длине волны 253,7 нм) и разложение органических загрязнителей (атомарный кислород имеет сильную окислительную активность, что помогает ему вступать в реакцию с загрязняющими веществами с образованием таких продуктов реакции как вода, углекислый газ и т. д., которые затем просто испаряются).

Нанесение слоев фоторезиста, а также подслоя Omnicoat проводили методом центрифугирования с помощью установки VTC-100 Spin Coater, производства *MTI Corporation*, США.

Одним из наиболее важных процессов при получении микроформ большой толщины является этап предварительного обжига, который обеспечивает испарение растворителя из объема фоторезиста. Обжиг проводили на плитке Wise Stir MSH-D (*Labortechnik*, Германия).

Экспонирование фоторезиста SU-8 выполняли методом контактной литографии через маску в ультрафиолетовой области спектра (i-line). В качестве источника излучения был использован светодиодный источник Lightningcure LC-L2 (*Нататься*, Япония), который характеризуется стабильностью и высоким выходным излучением. Энергия экспонирования составила 250...300 мДж/см².

Последующим этапом технологического процесса получения микроформы является постэкспозиционный обжиг PEB (post exposure backing), в течение которого происходит поглощение излучения инициатором, что приводит к местным фотохимическим реакциям, обеспечивающим сшивание полимера. Сшитые области являются нерастворимыми в процессе последующей влажной обработки, в результате которой удаляется неотвержденный полимер. Структуры, сформированные на подложке, являются механически и химически стойкими. РЕВ необходимо проводить при температуре, при которой не происходит значительного расплывания изображения структуры в фоторезисте вследствие плавления. Таким образом был выбран температурный режим, при котором подложку помещали на плитку, разогретую до 65 °C, и далее нагревали до температуры 95 °C со скоростью 15 °С/мин, что также обеспечивало снижение механических напряжений в структуре.

Для удаления неполимеризованных участков фоторезиста использовали органический проявитель SU-8 Developer (*Microchem Corp*, США). Получение перманентных химически и механически стойких структур обеспечивала операция задубливания при температуре 150 °C.

В результате были получены образцы микроформ толщиной 30...230 мкм (рис. 1, 2), минимальный размер элемента — 10 мкм. Образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Hitachi S-4800. Полученные структуры характеризуются высоким аспектным отношением, вертикальностью и малой шероховатостью боковых стенок. Угол наклона боковых стенок $\pm (1...3)^\circ$.

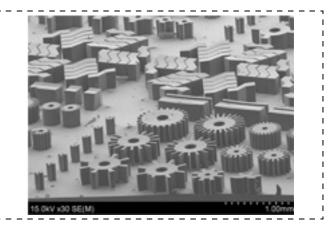


Рис. 1. SEM-фотография микроструктур толщиной 230 мкм на основе фоторезиста SU-8 2150 на подложке из ситалла

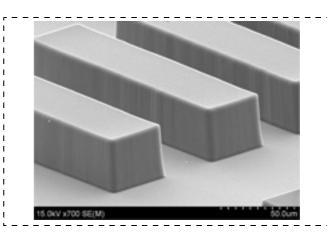


Рис. 2. SEM-фотография тестовых полос толщиной 35 мкм на основе фоторезиста SU-8 3050 на подложке из ситалла

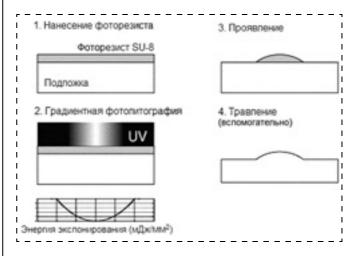


Рис. 3. Основные стадии получения микролинзы с использованием градиентного фотошаблона

Одним из перспективных методов применения фоторезиста SU-8 является создание полноценных 3D-структур, размеры которых изменяются в трех направлениях, методом градиентной литографии (grayscale lithography), в основе которой лежит дифференцированное светопропускание экспонирующего излучения. Отличие от традиционной лито-

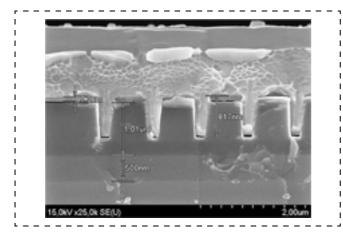


Рис. 4. SEM-фотография поперечного сечения полупроводниковой пластины с осажденным сплавом на основе кобальта. Глубина канавок — 800 нм, ширина — 200...350 нм

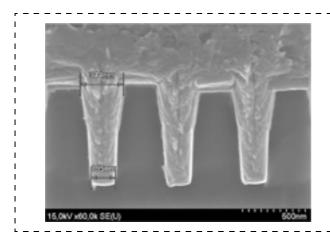


Рис. 5. SEM-фотография поперечного сечения полупроводниковой пластины с осажденным материалом на основе никеля. Глубина канавок — 800 нм, ширина — 200...350 нм

графии заключается в использовании специальных фотошаблонов. Такие фотошаблоны помимо стандартных областей: темных (не пропускающих излучение) и светлых (полностью пропускающих излучение), содержат также полутоновые серые облас-

ти (с дифференцированным светопропусканием). Изменение яркости серого цвета позволяет варьировать интенсивность излучения и, тем самым, получать различные 3D-микроструктуры (рис. 3).

2. Гальваническое осаждение функциональных материалов

В целях получения 3D-микроструктур на основе функциональных материалов была разработана технология электрохимического заполнения металлами и сплавами сложных микро- и нанорельефов. В качестве подложек были использованы медные пластины, пластины из стеклотекстолита с медным покрытием, ситалловые подложки с напыленным слоем меди, а также полупроводниковые пластины со специальным подслоем (рис. 4, 5).

Для создания микрокомпонентов МЭМС повышенной надежности было проведено электрохимическое осаждение композиционных покрытий из электролитов-суспензий с инертными микро- и наночастицами. В качестве частиц дисперсной фазы использовали ультрадисперсный алмаз УДА (7 нм), моногидрат алюминия (20 нм), оксид алюминия (47 нм) и нитрид бора (1 мкм).

При электрохимическом осаждения были заполнены полученные микроформы на основе фоторезиста SU-8. Для освобождения металлических структур была проведена операция удаления материала формы в растворителе Remover PG (*Microchem Corp*, США) (рис. 6).

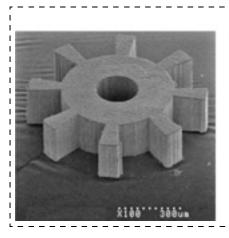
В результате были получены образцы микроструктур с повышенными эксплуатационными характеристиками: износостойкость увеличилась в 2—2,5 раза, микротвердость — в 2 раза, коэффициент трения снизился в 1,5 раза (рис. 7, см. третью сторону обложки).

Заключение

Предложенная LIGA-like-технология на основе фоторезиста SU-8 в настоящий момент является

одной из наиболее перспективных при создании компонентов микросистемной техники с прецизионной геометрией. Использование уникальных материалов с исключительным набором параметров позволяет получать 3D-структуры с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Благодаря отличным механическим свойствам, водонепроницаемости, стабильности, однородности и высокому химическому сопротивлению полученных микроструктур их применение для чувствительных элементов



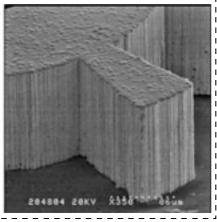


Рис. 6. SEM-фотографии свободной никелевой микрошестеренки толщиной 120 мкм

МЭМС-акселерометров и гироскопов, микролинз в составе микрооптоэлектромеханических систем, роторов микроактюаторов с высокой скоростью вращения, а также волноводов, фильтров (гигагерцового диапазона), биосенсоров и т. д. является одним из возможных решений проблемы создания современных прецизионных МЭМС-структур.

Авторы выражают искреннюю благодарность заместителю директора ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ Басаеву Александру Сергеевичу за поддержку работ в области формирования структур на основе фоторезистов линейки SU-8. А также руководству Института химии новых материалов в лице академика Владимира Еноковича Агабекова и сотрудников лаборатории "Материалы и технологии ЖК устройств" под руководством Александра Анатольевича Муравского.

Список литературы

- 1. **Урманов Д. М.** Концепция по развитию производства МЭМС-изделий в России на период до 2017 г. // Труды МЭМС—Форум—2012 г. Москва, 3—4 октября 2012 г. Русская Ассоциация МЭМС. 2012.
- 2. **Timoshkov I., Kurmashev V., Timoshkov V.** Electroplated nanocomposites of high wear resistance for advanced systems application / Nanocomposites / ed. Dr. Abbass Hashim. 2011. P. 73—88.

Yu. V. Timoshkov¹, Leading Researcher, e-mail: timoshkov@bsuir.edu.by, V. I. Kurmashev², Professor, Leading Researcher, V. Yu. Timoshkov¹, Researcher, A. A. Sakova¹, Postgraduate Student

- ¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR), Minsk
- ² Minsk Institute of Management

Precision 3D-Microstructures by Liga-Like Technology for MEMS Components

Processing characteristics of the MEMS elements micromoulding by LIGA-like-technology are investigated. Ultrathick microstructures with high aspect ratio based on SU-8 negative photoresist are obtained. Micro- and nanotrench filling technology by galvanic deposition is presented.

Keywords: LIGA-like technology, SU-8 photoresist, nanocomposite materials, electroplating process

References

1. **Urmanov D. M.** Koncepcija po razvitiju proizvodstva MEMS-izdelij v Rossii na period do 2017 g. *Russkaja Associacija MEMS. MEMS—Forum—2012.* Moskva, 3—4 oktjabrja 2012.

2. **Timoshkov I., Kurmashev V., Timoshkov V.** Electroplated nanocomposites of high wear resistance for advanced systems application, chapter in the book "*Nanocomposites*" / Eds. by Dr. A. Hashim. In Tech: 2011. P. 73—88.

УДК 538.9

С. Ш. Рехвиашвили, д-р физ.-мат. наук, зав. отд.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН, г. Нальчик, Россия, e-mail: rsergo@mail.ru

О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИДЕАЛЬНОГО ГРАФЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Поступила в редакцию 09.04.2014

Рассмотрена статистика акустических фононов и безмассовых дираковских электронов в идеальном однослойном графене при низких температурах. Показано, что удельная теплоемкость идеального графена при постоянной площади и теплопроводность определяются в основном решеточным вкладом. На основе решения уравнения теплопроводности без учета радиационного теплообмена показано, что уменьшение температуры нагретого графена должно происходить обратно пропорционально времени.

Ключевые слова: идеальный графен, термодинамические свойства, изохорная теплоемкость, фононы, электроны

Графен обладает наилучшими теплопроводящими свойствами из всех известных в настоящее время материалов и является перспективным для наноэлектроники и микросистемной техники. Изучению физических свойств графена посвящено большое количество экспериментальных и теоре-

тических работ (см., например, ссылки в обзорах [1, 2]). Исследования показывают, что свойства этого материала существенно зависят от внешних условий [1-5]. В связи с этим различают свободный, легированный и эпитаксиальный графены. Известно, что адсорбция атомов на графене при-

водит к заметным изменениям его электрофизических параметров. Электрофизические и теплофизические свойства эпитаксиального графена вследствие его нулевой толщины критически зависят от свойств подложки. С теоретической точки зрения самым простым объектом является идеальный или подвешенный графен. Но и для него некоторые вопросы до сих пор остаются невыясненными. В частности, теплопроводность однослойного графена физически необоснованно характеризуется объемным коэффициентом с размерностью ватт на метр-кельвин ($B_T/(M \cdot K)$ [2, 6—9]. Некорректное определение этого коэффициента на основе экспериментальных данных может являться причиной неверной оценки длины свободного пробега фононов. Встречаются, кроме того, противоречивые сведения о фононном и электронном вкладах в теплофизические характеристики идеального графена. В работах [6-12] экспериментально и теоретически исследовались особенности фононов и электронов в графене, но вопрос об их конкурирующем вкладе в термодинамические свойства материала детально не обсуждался.

В настоящей работе в приближении невзаимодействующих фононов и электронов проводится расчет удельных теплоемкостей при постоянной площади и двумерных коэффициентов теплопроводности идеального однослойного графена, которые соответствуют фононному и электронному вкладам. В аналитическом виде решается уравнение, описывающее распространение теплоты в бесконечном листе графена.

В низкоэнергетическом приближении, которое, по существу, отвечает низким температурам, для акустических фононов и релятивистских электронов в графене имеют место линейные законы дисперсии [1, 2]. Запишем их в следующем виде:

$$\omega = c_s k, \quad \omega = \pm v_F k,$$
 (1)

где c_s — средняя скорость звука в графене; k — волновые числа для фононов и электронов; $v_F \approx 10^6$ м/с — скорость Ферми. Будем считать, что для фононов в графене имеются одна продольная (LA) и две поперечных (TA и ZA) поляризации. В связи с этим, средняя скорость звука может быть оценена по такой формуле [13]:

$$\frac{3}{c_s^3} = \frac{1}{c_{LA}^3} + \frac{1}{c_{TA}^3} + \frac{1}{c_{ZA}^3}.$$
 (2)

На основе данных о продольных и поперечных скоростях звука в графене, представленных в работе [2], получается значение $c_s \approx 2.3 \cdot 10^3$ м/с. Электронный газ считается истинно двумерным и рассматривается вблизи дираковской точки $|\mathbf{k}| = 0$ со спиновым и долинным вырождением [14]. С уче-

том формул (1) плотности состояний фононов и электронов равны

$$g(\omega) = \frac{3\omega}{2\pi c_s^2}; \quad g(\omega) = \frac{2\omega}{\pi v_F^2}.$$
 (3)

Для удельной теплоемкости при низких температурах ($T \ll \theta$) в рамках стандартного квантовостатистического подхода можно написать

$$C = \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^\infty \frac{\exp(\omega/k_B T)g(\omega)\omega^2 d\omega}{\left[\exp(\omega/k_B T) \pm 1\right]^2};$$
 (4)

$$\theta = \frac{2c_s}{k_B} \sqrt{\pi n_s},\tag{5}$$

где \hbar и k_B — постоянные Планка и Больцмана; $n_s \approx 3.8 \cdot 10^{19} \,\mathrm{m}^{-2}$ — поверхностная плотность атомов графена; $\theta \approx 384 \,\mathrm{K}$ — характеристическая температура. Знаки плюс и минус в (4) относятся соответственно к статистикам Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна. Формула (5) для характеристической температуры получается из условия нормировки функции $g(\omega)$ для фононов.

В принятом приближении результирующая теплоемкость графена складывается из фононной и электронной составляющих. Вычисление интеграла (4) с учетом формул (3) приводит к следующему выражению для удельной теплоемкости:

$$C_{\Sigma} = C_{ph} + C_{el} = \frac{9\zeta(3)k_B^3 T^2}{\pi \hbar^2} \left(\frac{1}{c_s^2} + \frac{1}{v_F^2}\right),$$
 (6)

где $\zeta(x)$ — дзета-функция Римана, $\zeta(3) \approx 1,202$. Поскольку выполняется условие $c_s \ll v_F$, то, как следует из (6), теплоемкость графена определяется в основном вкладом фононов. Учет перенормировки электронного спектра не меняет этот вывод. Примечательно отметить, что в общем случае при низких температурах решеточная теплоемкость двумерного материала превышает решеточную теплоемкость соответствующего объемного материала [15]. Если для носителей заряда в графене учесть химический потенциал $|\mu| > 0$, то получается линейная зависимость электронной теплоемкости от температуры [4, 11]. Это аналогично свойствам нерелятивистского и релятивистского вырожденного электронного газа [16]. Для идеального однослойного графена положение уровня Ферми совпадает с дираковской точкой, т. е. $\mu = 0$ [14], что в нашем случае приводит к квадратичной зависимости теплоемкости от температуры. Эта зависимость подтверждается результатами экспериментальной ра-

Перейдем теперь к оценке двумерных коэффициентов теплопроводности графена, которые соответствуют фононному и электронному вкладам. Как следует из работы [17], эти коэффициенты должны иметь размерность ватт на кельвин (Вт/К). Чтобы определить их воспользуемся элементарными соображениями из кинетической теории газов. Рассмотрим стационарную теплопроводность двумерного газа. Пусть через поперечное сечение, представляющее собой прямую линию, слева направо и справа налево проходят частицы газа. При этом количество энергии, протекающее через единицу длины за единицу времени очевидно равно $n\bar{\nu} C_0 \Delta T/4$, где n и $\bar{\nu}$ — поверхностная концентрация и средняя скорость частиц; C_0 — теплоемкость; ΔT — разность температур. Тогда, учитывая, что $\Delta T \sim 2\lambda (dT/dx)$, где λ — длина свободного пробега частиц, коэффициент теплопроводности двумерного газа будет равен $K = n \bar{\nu} \lambda C_0/2$. Применяя эти рассуждения к фононам и электронам в графене при низких температурах, находим отношение соответствующих коэффициентов теплопроводности:

$$\frac{K_{ph}}{K_{el}} = \frac{v_F \lambda_{ph}}{c_s \lambda_{el}} = \frac{\tau_{ph}}{\tau_{el}},\tag{7}$$

где λ_{ph} и λ_{el} — длины свободного пробега фононов и электронов; τ_{ph} и τ_{el} — времена свободного пробега фононов и электронов. К сожалению, для τ_{ph} надежные экспериментальные данные в литературе отсутствуют. Однако имеются некоторые основания полагать, что в графене τ_{ph} и τ_{el} являются величинами одного порядка, поэтому, в отличие от чистых металлов, решеточная составляющая теплопроводности в данном случае должна быть достаточно заметной или даже превалирующей.

В заключение рассмотрим процесс распространения теплоты в бесконечном листе однослойного графена. Экспериментально нагрев подвешенного графена осуществляется с помощью лазера, а температура определяется посредством спектроскопии комбинационного рассеяния [2, 6—9]. Опоры, на которых закрепляется графен, выполняют роль теплоотводов. Несложно убедиться, что нагрев графена описывается обычным уравнением теплопроводности, в котором коэффициент температуропроводности определяется через двумерный коэффициент теплопроводности и удельную (поверхностную) теплоемкость: $a = \sqrt{K/C}$. В простейшем случае можно считать, что коэффициент температуропроводности графена не зависит от температуры. В полярной системе координат имеем уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \tag{8}$$

где T=T(r,t) — температура, являющаяся функцией радиальной переменной r и времени t. Если кратковременный нагрев графена осуществляется лазерным излучением с TEM_{00} модой и гауссовым распределением интенсивности по сечению пучка, то для исходного температурного профиля можно принять функцию вида

$$T(r, 0) = T_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{R^2}\right),$$
 (9)

где T_0 — температура в центре фокального пятна в момент отключения лазера; R — соответствует радиусу нагретого участка графена (расстояние от центра участка, на котором температура уменьшается в ~7,4 раза).

Краевые условия для уравнения (8) не задаются, поэтому требуется искать ограниченное на бесконечности решение. Это решение, найденное методом разделения переменных, имеет вид

$$T(r, t) = \frac{T_0 R^2}{8a^2 t + R^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{8a^2 t + R^2}\right).$$
 (10)

Из (10) следует, что температура графена вблизи центра лазерного пятна после прекращения воздействия при больших t должна изменяться по закону $T \propto 1/t$. Найденная зависимость, однако, нуждается в экспериментальной проверке для выявления роли радиационного теплообмена, который не учитывался при выводе формулы (10). Здесь важно заметить, что применение квантовой теории теплового излучения абсолютно черного тела к графену как к двумерному объекту приводит к кубической зависимости мощности излучения от температуры [17].

Список литературы

- 1. **Sarma S. D., Adam S., Hwang E. H., Rossi E.** Electronic transport in two-dimensional graphene // Reviews of Modern Physics. 2011. V. 83. P. 407—470.
- 2. Елецкий А. В., Искандерова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. И. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. Т. 183. № 3. С. 233—268.
- 3. **Balandin A. A., Ghosh S., Bao W.,** et. al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // Nano Letters. 2008. V. 8. N. 3. P. 902—907.
- 4. Nika D. L., Pokatilov E. P., Askerov A. S., Balandin A. A. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 155413.
- 5. **Nika D. L., Ghosh S., Pokatilov E. P., Balandin A. A.** Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 203103.
- 6. **Balandin A. A.** Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // Nature Materials. 2011. V. 10. P. 569—581.

- 7. **Chen W., Clerk A. A.** Electron-phonon mediated heat flow in disordered graphene // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 125443.
- 8. **Фальковский Л. А.** Динамические свойства графена // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. № 3 (9). С. 560—573.
- 9. **Фальковский Л. А.** Thermodynamics of electron-hole liquids in grapheme // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98, № 3. С. 183—186.
- 10. **Fong K. Ch., Wollman E. E., Ravi H.,** et. al. Measurement of the Electronic Thermal Conductance Channels and Heat Capacity of Graphene at Low Temperature // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. P. 041008.
- 11. **Брандт Н. Б., Чудинов С. М.** Электроны и фононы в металлах. М.: Изд-во МГУ, 1990. 335 с.

- 12. **Fang T., Konar A., Xing H., Jena D.** Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 092109.
- 13. **Рехвиашвили С. Ш.** К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 22. С. 65—69.
- 14. **Алисултанов 3. 3., Мирзегасанова Н. А.** Термодинамика электронов в эпитаксиальном графене // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 4. С. 49—55.
- 15. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. Часть 1. М: Наука, 1976. 584 с.
- 16. Вигдорович М. В. Вязкость и теплопроводность простого двумерного газа // ЖФХ. 2003. Т. 77, № 1. С. 116—120.
- 17. Landsberg P. T., De Vos A. The Stefan-Boltzmann constant in n-dimensional space // J. Phys. A: Math. Gen. 1989. V. 22. P. 1073—1084.

S. Sh. Rekhviashvili, Professor,

Head of the Department of Mathematical Physics of Fractals Research Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS, Nalchik, Russia

Thermophysical Properties of Ideal Graphene at Low Temperatures

Graphene has the best heat-conducting properties of all currently known materials and is promising for nanoelectronics and microsystems technology. Studies show that the properties of this material are essentially dependent on external conditions. In this connection distinguish free and doped epitaxial graphene. It is known that adsorption of atoms on graphene leads to noticeable changes in its electrophysical parameters. Electrophysical and thermal properties of epitaxial graphene due to its zero thickness depend critically on the properties of the substrate. From a theoretical point of view the most simple object is ideal or suspended graphene. But for him some issues still remain unresolved. In particular the thermal conductivity of single-layer graphene is characterized physically unreasonable volume coefficient with the dimension of $W/(m \cdot K)$. Incorrect definition of this factor on the basis of experimental data can cause an incorrect estimation of the mean free path of the phonons. There is, moreover, contradictory information on the phonon and electron contribution to the thermal characteristics of ideal graphene. Many papers studied experimentally and theoretically feature of phonons and electrons in graphene, but the question of their competing contribution to the thermodynamic properties of the material not discussed in detail.

In this paper the approximation of non-interacting electrons and phonons performed calculation of specific heats at constant area and two-dimensional thermal conductivity of single-layer graphene ideal which correspond to the phonon and electron contributions. In analytic form solve equations describing the propagation of heat in an infinite sheet of graphene.

Keywords: ideal graphene, thermodynamic properties, isochoric heat capacity, phonons, electrons

References

- 1. **Sarma S. D., Adam S., Hwang E. H., Rossi E.** Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics.* 2011. V. 83. P. 407—470.
- 2. Eletskii A. V., Iskandarova I. M., Knizhnik A. A., Krasikov D. N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Phys. Usp.* 2011. V. 54. P. 227—258.
- 3. **Balandin A. A., Ghosh S., Bao W.,** et. al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*. 2008. V. 8, N. 3. P. 902—907.
- 4. **Nika D. L., Pokatilov E. P., Askerov A. S., Balandin A. A.** Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 155413.
- 5. **Nika D. L., Ghosh S., Pokatilov E. P., Balandin A. A.** Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite. *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 203103.
- 6. **Balandin A. A.** Thermal properties of graphene and nano structured carbon materials. *Nature Materials*. 2011. V. 10. P. 569—581.
- 7. **Chen W., Clerk A. A.** Electron-phonon mediated heat flow in disordered graphene. *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 125443.
- 8. **Falkovskii L. A.** Dynamic properties of graphene. *JETP*. 2012. V. 115 (3). P. 496—508.

- 9. **Falkovsky L. A.** Thermodynamics of electron-hole liquids in graphene. *JETP Lett.* 2013. 98 (3). P. 161–164.
- 10. **Fong K. Ch., Wollman E. E., Ravi H.** et. al. Measurement of the Electronic Thermal Conductance Channels and Heat Capacity of Graphene at Low Temperature. *Phys. Rev. X.* 2013. V. 3. P. 041008.
- 11. **Brandt N. B., Chudinov S. M.** *Elektronyi i fononyi v metallah.* M.: MGU, 1990. 335 p. (in Russian).
- 12. **Fang T., Konar A., Xing H., Jena D.** Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 092109.
- 13. **Rekhviashvili S. Sh.** On the heat capacity of nanocrystalline substances. *Technical Physics Letters*. 2004. V. 30, N. 11. P. 959—961.
- 14. **Alisultanov Z. Z., Mirzegasanova N. A.** Thermodynamics of electrons in epitaxial graphene. *Technical Physics Letters*. 2014. V. 40, N. 2. P. 164—166.
- 15. **Landau L. D., Lifshits E. M.** *Statisticheskaya fizika. Chast 1.* M.: Nauka, 1976. 584 p. (in Russian).
- 16. **Vigdorovich M. V.** Viscosity and Thermal Conductivity of Simple Two-Dimensional Gas. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2003. V. 77, N. 1. P. 110—114.
- 17. **Landsberg P. T., De Vos A.** The Stefan-Boltzmann constant in n-dimensional space. *J. Phys. A: Math. Gen.* 1989. V. 22. P. 1073—1084.

Элементы МНСТ $\mathcal{M}_{\mathsf{ICRO}}$ AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 537.2.228: 537.22.

- **В. А. Акопьян**¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: akop@math.rsu.ru, **Ю. Н. Захаров**², канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., рук. лаб., **И. А. Паринов**¹, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., зав. лаб., **Ю. А. Лабанцев** 2 , вед. инженер, **Е. В. Рожков** 7 , ст. науч. сотр.,
- **В. А. Чебаненко**¹, аспирант
- 1 НИИ механики и прикладной математики им. И. И. Воровича Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону
- ² НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОБРАЗЕЦ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО СТЕНДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ ОСЕВОГО ТИПА В РЕЖИМЕ ИХ НИЗКОЧАСТОТНОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Поступила в редакцию 30.04.2014

Приведено описание конструкции испытательного стенда для определения амплитуды и стабильности выходного напряжения чувствительных элементов пьезоэлектрического генератора $(\Pi \Im \Gamma)$ осевого типа при низкочастотном механическом импульсном воздействии и высоких значениях сжимающих напряжений. Измерения характеристик чувствительных элементов из пьезокерамик различного состава, выполненные при нагружении в импульсном режиме с помощью стенда, показали возможность определения критических значений механических напряжений, выше которых начинается деполяризация для каждого состава. Описана методика определения выходных характеристик ПЭГ осевого типа, которая обеспечивает эквивалентность форм импульсов сжимающего усилия и пьезоэлектрического отклика. Это достигается благодаря реализации режима неискаженной передачи пьезоэлектрического отклика, заключающегося в подборе в измерительной схеме оптимальных значений сопротивления электрической нагрузки и электрической емкости чувствительного элемента ПЭГ. Произведение этих значений должно быть больше длительности импульса сжимающего усилия. Стенд может быть использован для ресурсных испытаний ПЭГ автономных систем связи, сигнализации и локального аварийного освещения объектов, удаленных от магистрального электроснабжения.

Ключевые слова: испытательный стенд, пьезоэлектрический генератор, низкочастотное импульсное нагружение, пьезоэлектрический отклик, режим неискаженной передачи сигналов

Введение

Для работы различных устройств электронной техники с автономным электропитанием широко применяют автономные источники электрической энергии (как правило, аккумуляторные и электрохимические батареи с ограниченным временным ресурсом эксплуатации), которые в ряде случаев могут быть заменены пьезоэлектрическими механоэлектрическими самовозобновляемыми преобразователями энергии. Наиболее известны пьезоэлектрические преобразователи энергии двух конфигураций: осевого и кантилеверного типа, которые имеют неограниченный срок эксплуатации, если внешние механические и температурные воздействия не приводят к необратимому уменьше-

нию остаточной поляризованности их чувствительных элементов.

Конструкции пьезопреобразователей обоих типов должны обладать высокой усталостной прочностью и долговечностью (обычно 100...200 млн циклов), сохранять работоспособность в эксплуатационном диапазоне вибраций, температур и влажности, иметь минимальную массу, удобство интеграции в конструкцию управляемого объекта. Для обеспечения этих требований необходимы испытательные устройства для измерения и анализа выходных характеристик пьезоэлектрического генератора (ПЭГ) в условиях воздействия на них высоких механических напряжений в рабочем диапазоне температур.

В работах, посвященных исследованию характеристик ПЭГ, недостаточное внимание уделялось описанию конструкций измерительных установок и соответствующих методик эксперимента [1-3]. В силу этого не всегда удается оценить степень достоверности результатов исследований их характеристик. При этом в этих и других известных работах приведены описания экспериментальных установок для измерения параметров колебаний и регистрации характеристик ПЭГ кантилеверного типа или, как в работе [2], для испытаний кантилеверных балочек на трехточечный изгиб в испытательной машине Instron 5846. В установках, предназначенных для исследования характеристик ПЭГ кантилеверного типа, как правило, используются серийные вибростенды, однако с их помощью затруднительно осуществить импульсное низкочастотное нагружение с большим уровнем механических напряжений. Режим механического импульсного воздействия давно известен и теоретически рассмотрен для процесса нагружения на низких частотах при больших уровнях механического напряжения (см. например, [3]). Выбор такого режима обусловлен областью применения ПЭГ осевого типа в качестве перспективных автономных источников энергии, преобразующих механическую энергию низкочастотных колебаний из внешней среды в электрическую. В частности, эти ПЭГ могут быть использованы для преобразования механической энергии колебаний рельсов железнодорожного транспорта или дорожного полотна автодороги в электрическую энергию. В связи с отсутствием стандартных экспериментальных устройств, предназначенных для исследований ПЭГ осевого типа при низкочастотном импульсном сжатии возникла необходимость создания нестандартизованных средств измерений.

В настоящей статье приведено описание лабораторного образца испытательного стенда для определения характеристик ПЭГ осевого типа в режиме его низкочастотного механического нагружения, изложена краткая методика и результаты испытаний двух типов пьезоэлектрических генераторов с чувствительным элементом (ЧЭ) из пьезокерамических материалов, имеющих различную степень стабильности выходных характеристик к воздействию импульсных сжимающих напряжений.

Структурная схема стенда

В состав стенда (рис. 1) входят нагружающий модуль с редукторным двигателем, тензометрический динамометр и тензоусилитель, преобразователь напряжения измерительный АЦП/ЦАП, сопротивление нагрузки $R_{\rm H}$, делитель напряжения, частотный преобразователь, задающий частоту импульсной механической нагрузки, персональный компьютер с установленным программным обес-

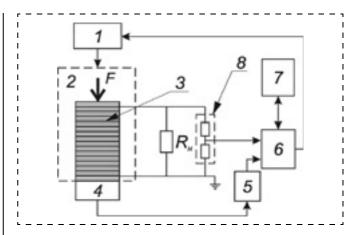


Рис. 1. Структурная схема испытательного стенда:

1— частотный преобразователь; 2— нагружающий модуль; 3— испытуемый образец многослойного пьезопреобразователя (пьезогенератор осевого типа); 4— тензометрический динамометр; 5— тензоусилитель; 6— АЦП/ЦАП; 7— персональный компьютер с установленным ПО PowerGraph; 8— делитель напряжения; R_н— сопротивление электрической нагрузки

печением PowerGraph. Нагружающий модуль с двигателем и частотным преобразователем смонтированы на общем жестком основании.

Тензометрический динамометр 4 размещен соосно с испытуемым пьезогенератором 3. Аппаратная часть стенда включает в себя тензоусилитель 5, персональный компьютер 7, на входе которого установлен преобразователь напряжений АЦП/ЦАП 6, $R_{\rm H}$ — сопротивление нагрузки, и делитель напряжения 8 (коэффициент деления до 1000).

На рис. 2 (см. третью сторону обложки) представлена фотография нагружающего модуля испытательного стенда, размещенного на жестком основании (аппаратная часть стенда не показана).

Испытательный стенд создает механическое циклическое воздействие на исследуемый объект с помощью эксцентрикового возбудителя. Оно осуществляется электродвигателем с редуктором и кривошипно-шатунным механизмом. Электродвигатель и редуктор конструктивно выполнены в едином блоке. В описанной модификации стенда редуктор установлен вертикально, а эксцентриковый диск закреплен на его оси. Кривошипно-шатунный механизм преобразует вращение вала редуктора в поступательное перемещение шатуна. Для регулирования частоты вращения двигателя используется частотный преобразователь ZVF11-H0004S2. Амплитуда силового импульсного воздействия на ПЭГ ограничена мощностью двигателя, жесткостью динамометра и опорного кронштейна крепления. Для измерения электрических сигналов от тензометра и пьезогенератора, а также для обработки аналоговой и цифровой информации в составе стенда использован преобразователь напряжения измерительный АЦП/ЦАП Е14-440 и программное обеспечение PowerGraph. E14-440 обеспечивает измерение напряжения постоянного и переменного тока в одном или нескольких измерительных каналах (максимальное число каналов — 16 или 32 в зависимости от схемы подключения) с использованием 14-разрядного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и многоканального коммутатора входных каналов. Управление работой преобразователя напряжения E14-440 осуществляется от персонального компьютера посредством стандартного интерфейса USB 2.0.

Технические характеристики стенда

Диапазон механических усилий	10010000 H
Диапазон частоты нагружения образца	0,0223,11 Гц
Мощность двигателя AR-S 6324B14 стенда	180 Bt
КПД двигателя	60 %
Коэффициент редукции редуктора STCRV 30	7,5
Порог чувствительности динамометра 1	5 H
Сопротивление электрической нагрузки	0,01350 МОм
Габаритные размеры активных элементов	
ПЭГ (диаметр \times длина)	
	$50 \times 50 \text{ MM}$

Методика определения уровня выходного напряжения чувствительного элемента ПЭГ

На первом этапе с помощью приборов, не входящих в состав испытательного стенда, определяются параметры ЧЭ: линейные размеры (с помощью стандартных измерителей линейных величин), электрическая емкость C_x — измерителем иммитанса МНИЛИ Е7-20 и пьезомодуль — d_{33} в квазистатическом режиме измерения на частоте 110 Гц (специальным прибором YE 2730A d_{33} meter, APC International, Ltd [5]).

На втором этапе осуществляется механическое циклическое нагружение ПЭГ при сжимающей импульсной силе с амплитудой от 1 и до 4 кН. Для каждого цикла сжимающего усилия, определяе-

мого с помощью динамометра (позиция 5 на рис. 2), на дисплее ПК регистрируются временные зависимости сжимающей силы и выходного напряжения при различных дискретных значениях нагрузочного сопротивления от $R_{\rm H} = 10$ кОм до 22,77 МОм.

Оценка степени достоверности результатов измерений выходного напряжения ПЭГ и связанным с ним значением сжимающей силы проводилась с учетом выявления временной эквивалентности форм импульсов сжимающего

усилия и выходного напряжения ПЭГ. Эквивалентность этих форм определяется степенью неискаженности передачи электрического сигнала, а в нашем случае пьезоэлектрического отклика ЧЭ. Как известно [6], режим неискаженной передачи пьезоэлектрического импульса для ЧЭ с эквивалентной схемой, содержащей параллельно соединенные емкость C_{χ} и сопротивление нагрузки $R_{\rm H}$, с которого происходит съем сигнала регистратором, определяется соотношением

$$R_{\rm H}C_{\rm x} \ge \tau_{\rm W},$$
 (1)

где $\tau_{\rm u}$ — длительность импульса сжимающего усилия; $R_{\rm H}$ — сопротивление электрической нагрузки; C_{x} — электрическая емкость чувствительного элемента ПЭГ. С учетом этого соотношения были проведены испытания ПЭГ, различающихся размерами и конфигурацией. Чувствительный элемент первого типа ПЭГ (многослойный) состоит из 11 кольцевидных, параллельно соединенных пьезоэлементов (ПЭ) толщиной 1 мм и внешним и внутренним диаметрами 18 и 8 мм соответственно. Общая длина его составляет 11,3 мм, а общая электрическая емкость — $20,22 \text{ н}\Phi$. При этом каждый из ПЭ поляризован по толщине (пьезомодуль $d_{33} = 360$ пКл/H). На рис. 2 (см. третью сторону обложки) в верхнем правом углу изображена фотография испытанного образца ПЭГ первого типа. Второй тип испытанного ПЭГ содержит дисковый ПЭ диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, также поляризованный по толщине. Его электрическая емкость равнялась 422 пФ. Пьезомодуль d_{33} такой же, что и у первого типа ПЭГ.

В соответствии с изложенной выше методикой были проведены измерения и регистрация выходных характеристик ПЭГ и получены формы им-

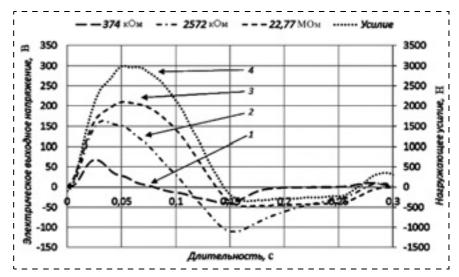


Рис. 3. Формы импульсов усилия сжатия (кривая 4) и выходного пьезоэлектрического напряжения для сопротивления нагрузки $R_{\rm H}=0,374;\ 2,572$ и 22,77 МОм (соответственно кривые $1,\ 2$ и 3)

 $^{^1}$ Оттарирован с помощью серийного динамометра ДОС-3-10И. Допускаемая относительной погрешность меанического усилия в диапазоне до 1 кH равна $\pm 0,2~\%$ в статике.

пульсов. На рис. 3 показаны сопряженные временные зависимости выходного напряжения динамометра, соответствующего сжимающему импульсу силы 3 кН (кривая 4) и пьезоэлектрических откликов при $R_{\rm H} = 0$, 374; 2,572 и 22,77 МОм (кривые 1, 2 и 3) для многослойного ПЭГ первого типа. Рис. 3 демонстрирует влияние сопротивления нагрузки на соответствие форм пьезоэлектрического отклика форме импульса силы при увеличении $R_{\scriptscriptstyle \rm H}$ или переходу от режима искаженной передачи пьезосигнала (с различной степенью его дифференцирования) в режим неискаженной передачи. Как видно из графиков на рис. 3, при $R_{\rm H} = 22,77~{\rm MOm}$ амплитуды сжимающего усилия и выходного напряжения достигают максимума одновременно при t = 0.05 с. Из рис. 3 видно, что наибольшая площадь, ограниченная кривой выходного электрического напряжения в интервале от 0 до 0,15 с, находится под кривой 3, соответствующей сопротивлению нагрузки $R_{\rm H} = 22,77$ МОм. А значит, можно полагать, что при указанном выше значении сопротивления $R_{\rm H}$ подавляющая часть приложенной к ПЭГ механической энергии преобразуется в электрическую энергию с минимальными потерями и при этом соблюдается условие (1).

Относительная погрешность определения значения выходного напряжения ПЭГ при сжимающих усилиях с помощью описанного стенда определяется суммой погрешностей, вносимых преобразователем АЦП/ЦАП, делителем напряжения и нагрузочным сопротивлением (см. рис. 1). Электрическое сопротивление было протестировано с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20, два резистора С2-36 делителя напряжения вносят погрешность 1 %, преобразователь АЦП/ЦАП Е14-440 имеет систематическую погрешность +0,5 % в диапазоне до 0,15 В. Измеряемое напряжение протестировано с помощью нормального элемента НЭ-65 (погрешность 0,005 %). В целом относительная погрешность определения значения выходного напряжения при использовании стенда не превышает 2 %. Эта оценка справедлива в случае одиночного импульсного нагружения ПЭГ.

Определение временной стабильности уровня выходного напряжения ПЭГ при длительном циклическом механическом воздействии

Для определения систематической погрешности эксперимента при длительном циклическом механическом нагружении были использованы образцы ПЭГ первого типа (многослойного). Для оценки степени стабильности измеряемых параметров на испытательном стенде было проведено 10^2 циклов механического нагружения и зарегистрированы импульсы сжимающего усилия и пьезоэлектрического отклика ПЭГ. Их графики были обработаны и выделены пять временных интервалов для всех пяти циклов соответственно и показаны на рис. 4.

Формы механических и электрических импульсов, приведенных на рис. 4, для сопротивления нагрузки 2572 кОм близки друг другу в пределах погрешности измерения. Амплитудные значения напряжений пьезоэлектрических откликов мало отличаются при длительности нагружения до 10^2 циклов. Здесь необходимо отметить, что при больших длительностях циклического воздействия ЧЭ ПЭГ может нагреваться из-за механических и пьезоэлектрических потерь даже в узком диапазоне частот. При этом выходные характеристики ПЭГ, как ранее было показано в работах [7, 8], могут существенно измениться. В настоящей статье задача оценки влияния больших времен циклического нагружения ПЭГ на погрешности измерений их параметров не рассматривалась.

Стабильность выходных характеристик ПЭГ с чувствительным элементом из различных составов пьезокерамики

Приведенные выше результаты исследований степени стабильности относятся для ПЭГ с чувствительным элементом из пьезокерамики ЦТС-19. Как известно [9], пьезочувствительность ЦТС-19 меняется мало только в пределах напряжений сжатия до 30 МПа. При больших значениях напряжений сжатия пьезокерамика этого состава начинает

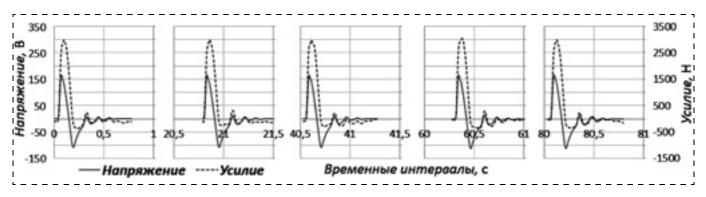


Рис. 4. Формы механических и пьезоэлектрических импульсов при циклическом нагружении в различные моменты времени: электрическое сопротивление нагрузки $R_{\rm H}=2572$ кОм, длительность нагружения 100 циклов

Зависимость выходного напряжения (в В) ПЭГ от сжимающих напряжений

200
100 105
5

деполяризовываться, а ее пьезомодуль уменьшаться. Из этого следует, что и степень стабильности параметров ПЭГ с ЧЭ из ЦТС-19 падает. Для оценки этого фактора были проведены измерения выходного напряжения при квазистатическом нагружении для ПЭГ второго типа с ЧЭ из двух составов пьезокерамик: ЦТС-19 и ПКР-78 при более высоких механических напряжениях, превышающих 20 МПа. Измерение выходного напряжения были проведены в соответствии с методикой, изложенной нами в [9]. Результаты измерений выходного напряжения этих ПЭГ приведены в таблице.

Как следует из таблицы, выходное напряжение ПЭГ с ЧЭ из ЦТС-19 и ПКР-78 при увеличении напряжений сжатия от 60 до 200 МПа падает на 52,0 и 12,5 % соответственно. Таким образом, степень стабильности выходного напряжения ПЭГ из пьезокерамики ПКР-78 существенно выше, чем для ПЭГ с ЧЭ из ЦТС-19.

Заключение

Можно сделать следующие выводы.

- 1. Созданная конструкция лабораторного образца испытательного стенда позволяет измерить и рассчитать характеристики пьезоэлектрических генераторов осевого типа в режиме их низкочастотного импульсного нагружения и использовать стенд для испытаний новых энергоэффективных типов пьезоэлектрических генераторов различного назначения, в том числе пьезоэлектрических накопителей энергии, предназначенных для систем сигнализации для железнодорожного и автомобильного транспорта.
- 2. Стенд позволяет проводить измерения характеристик ПЭГ с погрешностью не больше 2 % при длительности ресурсных испытаний в диапазоне до 10^2 циклов.
- 3. Показано, что ПЭГ с ЧЭ из пьезокерамики ПКР-78 позволяют обеспечить более высокую степень стабильности характеристик при воздействии циклических механических усилий в более широком их диапазоне, чем ПЭГ с АЭ из ЦТС-19.

В заключение отметим, что задача оценки диапазона нелинейности частотной зависимости ха-

рактеристик многослойного пьезоэлектрического преобразователя ранее детально была исследована в работе [10]. Было выведено соотношение для передаточной функции многослойного пьезопреобразователя для диапазона частот от 0 до $0.01 \text{ c}^{-E}/1$. Если принять скорость звука с Е в пьезокерамике ЦТС-19, равной $3 \cdot 10^3$ м/с, то из [10] следует, что диапазон частот, где имеет место нелинейность характеристик, начинается от 0. В работах других авторов [1] приведены данные, отличающиеся от [10]. Задача оценки влияния роста сопротивления нагрузки на нелинейность пьезоэлектрического отклика ПЭГ была исследована также и нами методом ANSYS. Численный расчет показал, что частотная зависимость выходного напряжения имеет нелинейный характер при сопротивлении $R_{\rm H} > 0.374$ МОм в диапазоне частот от 0,5 до 5 Гц. При $R_{\rm H} = 2,56$ и 22,77 МОм нелинейность проявляется при частотах, превышающих 1 Гц. Подробные результаты этих исследований не приведены в настоящей статье из-за ограниченного объема статьи и будут опубликованы нами позже.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-08-01137-а, 10-08-13300-РТ, 13-08-00754-а, 14-08-00430).

Список литературы

- 1. **Erturk A., Inman D. J.** Piezoelectric energy harvesting John Willey and Sons, 2011.
- 2. **Anton S. R.** Multifunctional Piezoelectric Energy Harvesting Concepts // Diss. To Virginia Polytechnic Institute and State University. 2011. Blacksburg. Virginia. USA.
- 3. Махутов М. А. Прочность конструкций при малоцикловом нагружении. М.: Наука, 1983.
- 4. Головнин В. А., Горнев Е. С., Дайнеко А. В. и др. Сравнительные характеристики пьезокерамических механоэлектрических преобразователей для генерации электричества // Вестник ТвГУ. Сер. "Физика". 2010. Вып. 11. С. 33—46.
- 5. https://www.americanpiezo.com/standard-products/d33-meter.html (пьезоизмеритель d_{33}).
- 6. Морозов А. Г. Электротехника, электроника и импульсная техника. М.: Высшая школа, 1987. 448 с.
- 7. **Гриценко А., Никифоров В., Щеголева Т.** Состояние и перспективы развития пьезоэлектрических генераторов // Компоненты и технологии. 2012. № 9. С. 63—68.
- 8. **Казаков А. В., Климашин В., Никифоров В.** и др. Многослойные пьезоэлектрические актуаторы и особенности их применения // Компоненты и технологии. 2007. № 6. С. 62-65.
- 9. **Акопьян В. А., Захаров Ю. Н., Матвеев С. Ю.** и др. Анализ стабильности электрофизических характеристик пьезокерамик различных составов, используемых для пьезоэлектрических генераторов кантилеверного типа повышенной мощности // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 1 (138). С. 37—41.
- 10. **Афонин С. М.** Корректирующие устройства систем управления деформацией пьезоактюаторов нано- и микроперемещений // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 3. С. 30-38.

- V. A. Akopyan¹, Leading Researcher, e-mail: akop@math.rsu.ru, Yu. N. Zakharov², Head of Laboratory,
- I. A. Parinov¹, Head of Laboratory, Yu. A. Labantsev², Leading engineer, E. V. Rozhkov¹, Senior Researcher,
- V. A. Chebanenko¹, Graduate Studetn
- ¹ Institute of Mechanics and Applied Mathematics I. I. Vorovich, Southern Federal University, Rostov-on-Don
- ² Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don

Laboratory Sample of Set-up for Definition of Active Element Characteristics of the Axial Type Piezoelectric Generators in Regime of Low-Frequency Impulse Loading

The paper describes the design of the test set-up for determination of the amplitude and stability of the output voltage of the sensitive elements of the stack type piezoelectric generator (PEG) under low-frequency mechanical impulse excitation and high values of compressive stresses. Measuring of the characteristics of the sensitive elements of piezoecramics with different composition made during loading in pulsed mode using the set-up, showed the possibility of determining the critical values of stress above which begins depolarization for each composition. A technique for determining the output characteristics of stack type PEG, which provides the equivalence of forms of pulse compression force and piezoelectric response. This is achieved through the implementation of undistorted transmission mode of piezoelectric response, which consists in selecting of the optimal electrical resistance values and capacitance of PEG's sesnsir element in the measurement scheme. The product of these values must be greater than the pulse duration of the compressive force. The set-up can be used for resource tests of autonomous communication systems with PEG, alarm and local emergency lighting objects distant from the main power supply.

Keywords: set-up, the piezoelectric generator, a low-frequency impulse loading, piezoelectric response, active load resistance

References

- 1. **Erturk A., Inman D. J.** Piezoelectric energy harvesting. John Willey and Sons. 2011.
- 2. **Anton S. R.** Multifunctional Piezoelectric Energy Harvesting Concepts. *Diss. To Virginia Polytechnic Institute and State University.* 2011.
- 3. **Mahutov M. A.** Prochnost' konstruktsii pri malotziklovom nagrujenii. M.: Nauka, 1983.
- 4. **Golovnin V. A., Gornev E. S., Dajneko A. V.** i dr. Sravnitel'nye harakteristiki p'ezokeramicheskih mehanojelektricheskih preobrazovatelej dlya generacii jelektrichestva. *Vestnik TvGU. Ser. "Fizika"*. 2010. Vyp. 11. P. 33—46.
- 5. https://www.americanpiezo.conn/standard-products/d33-meter.html (p'ezoizmeritel' d33).

- 6. Morozov A. G. Jelektrotehnika, jelektronika i impul'snaya tehnika. M.: Vysshaya shkola, 1987. 448 p.
- 7. Gricenko A., Nikiforov V., Shhegoleva T. Sostojanie i perspektivy razvitiya p'ezojelektricheskih generatorov. Komponenty i tehnologii. 2012. N 9. P. 63—68.

 8. Kazakov V., Klimashin V., Nikiforov V. i dr. Mnogosloj-
- 8. **Kazakov V., Klimashin V., Nikiforov V.** i dr. Mnogoslojnye p'ezojelektricheskie aktuatory i osobennosti ih primeneniya. *Komponenty i tehnologii*. 2007. N. 6. P. 62—65.
- 9. **Akopyan V. A., Zaharov Ju. N., Matveev S. Ju.** i dr. Analiz stabil'nosti jelektrofizicheskih harakteristik p'ezokeramik razlichnyh sostavov, ispol'zuemyh dlya p'ezojelektricheskih generatorov kantilevernogo tipa povyshennoj moshhnosti. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. 2012. N. 1 (138). P. 37—41.
- 10. **Afonin Š. M.** Korrektirujushhie ustrojstva sistem upravleniya deformaciej p'ezoaktjuatorov nano- i mikroperemeshhenij. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. 2011. N. 3. P. 30—38.

УДК 544.64

С. Д. Сякина 1 , аспирант, И. В. Синёв 2 , ассистент, А. В. Смирнов 2 , аспирант,

В. В. Симаков², д-р техн. наук, доц., проф., e-mail: simakovvv@info.sgu.ru

 1 Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. (СГТУ)

 2 Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского (СГУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МИКРОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ОЛОВА

Поступила в редакцию 09.04.2014

Проведены исследования электрохимического импеданса (амплитудно-фазовых частотных характеристик) газочувствительной микросистемы на основе поликристаллических слоев диоксида олова. Показано, что амплитудно-фазовая частотная характеристика описывается эквивалентной схемой, включающей активную и реактивную составляющие. Выполнен анализ частотных зависимостей импеданса газочувствительной структуры с учетом процессов ионного транспорта заряда по поверхности зерен.

Ключевые слова: электрохимический импеданс, электронно-ионный транспорт заряда, поликристаллические слои, диоксид олова, газочувствительность

Введение

Тонкопленочные слои оксидов металлов широко применяют для создания химических сенсоров [1], использующих эффект модуляции сопротивления активного слоя вследствие адсорбции на его поверхности частиц из газовой фазы. Например, для оксидов металлов, обладающих проводимостью *n*-типа, свободные носители заряда (электроны) из

объема зерен активного слоя локализуются на поверхностных уровнях, индуцированных адсорбированными частицами газа-окислителя, имеющего высокое значение сродства к электрону. При этом происходит разделение заряда: на поверхности формируется отрицательный заряд, локализованный на адсорбированных ионизированных частицах газа-окислителя, а в объеме зерна индуцируется положительный заряд, обусловленный некомпенсированными донорами.

Высокая чувствительность оксидных слоев к различным газам, как правило, достигается при повышенных температурах, способствующих увеличению подвижности ионосорбированных частиц на поверхности зерен слоя [2]. В настоящее время наблюдается тенденция миниатюризации газовых сенсоров, перехода на микроэлектронную технологию их изготовления и создания на их основе систем распознавания запахов типа "электронный нос" [3].

Миниатюризация хеморезисторов ведет к возрастанию влияния электрического поля в зазоре между контактами на их электрофизические свойства и, в первую очередь, на их вольт-амперные характеристики [4]. При повышенных температурах в сильных электрических полях ионный перенос заряда адсорбированными частицами газа по поверхности зерен активного слоя может оказывать существенное влияние на сопротивление сенсора [5—9].

Исследования особенностей ионного и электронного транспорта заряда в газочувствительных структурах с микрометровыми и субмикрометровыми размерами и их вольт-амперных характеристик открывают перспективу создания газовых сенсоров и систем распознавания многокомпонентных газовых смесей нового поколения, основанных на использовании эффекта влияния поверхностного ионного переноса на электрофизические параметры активного слоя сенсора.

В работе представлены результаты исследований амплитудно-фазовых частотных характеристик газочувствительной микросистемы на основе поликристаллических слоев диоксида олова.

Оборудование и методика эксперимента

Газочувствительная микросистема представляет собой многослойную микроструктуру, состоящую из Al_2O_3 -подложки толщиной 300 мкм, 38 параллельных Pt-контактов толщиной 5 мкм и двух измерительных Pt-терморезисторов в виде меандра, поверх которых методом реактивного BЧ распыления диэлектрической мишени в атмосфере 3:1 Ar/O_2 формировался поликристаллический слой диоксида олова с размерами зерен порядка 100 нм (рис. 1). Методом термического испарения на обратной стороне подложки нанесены четыре рези-

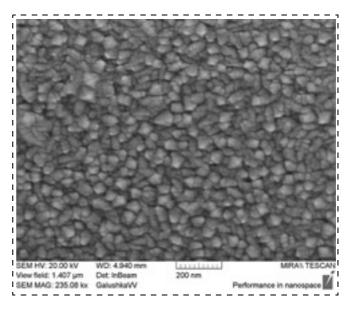


Рис. 1. Микрофотография поверхности активного слоя микросистемы

стивных платиновых нагревателя, которые позволяют поддерживать температуру мультисенсорной микросистемы с неравномерностью порядка 30 °C. Газочувствительную систему монтировали в металлокерамический корпус PGA-121 [10].

В качестве сигналов в работе использовались значения электрического импеданса на переменном токе между соседними платиновыми контактами газочувствительной микросистемы. Измерения сигналов мультисенсорной микросистемы проводили с помощью автоматизированного измерительного комплекса, в состав которого входили блок измерения сигналов мультисенсорной микросистемы, система подачи и подготовки газовоздушных смесей, регулятор рабочей температуры микросистемы, персональный компьютер.

Блок измерения значений сигналов мультисенсорной микросистемы был выполнен на базе анализатора импеданса Hewlett-Packard 4192A ("Hewlett-Packard", США), диапазон измерительных частот от 100 Гц до 40 МГц. Дополнительная емкость подводящих линий передач компенсировалась путем автоматической калибровки анализатора импеданса с отключенной измеряемой структурой.

Регулирование рабочей температуры микросистемы осуществляли с помощью устройства KAMINA ("Karlsruhe Institute of Technology", Германия). Скорость изменения температуры микросистемы во всех экспериментах составляла 1 °С/с. Измерения сигналов мультисенсорной микросистемы проводили при рабочей температуре 300 °С.

Управление и контроль параметров автоматизированного измерительного комплекса осуществляется с помощью программного комплекса, разработанного в среде LabVIEW 8.5 ("National Instruments", США) [11].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 маркерами представлена амплитудно-фазовая частотная характеристика (диаграмма Найквиста) газочувствительной микроструктуры на основе поликристаллической пленки диоксида олова при рабочей температуре 300 °C, амплитуде измерительного сигнала 1 В, в диапазоне частот $f = 10^2...4 \cdot 10^7$ Гц. Экспериментально наблюдаемое немонотонное поведение амплитудно-фазовой частотной характеристики обусловлено наличием минимума на частотной зависимости реактивной составляющей импеданса ImZ при частотах ~ 10^7 Гц, так как активная составляющая импеданса ReZ монотонно убывала с увеличением частоты измерительного сигнала (рис. 3, a).

Во всем диапазоне исследуемых частот фаза $\varphi = \arg Z$ принимала отрицательные значения (рис. 3, δ), что указывает на наличие емкостной составляющей импеданса газочувствительной микроструктуры, а амплитудная часть импеданса Z монотонно убывала с увеличением частоты.

Амплитудно-фазовые частотные характеристики газочувствительных микроструктур анализируются в рамках модели смешанного электронного и ионного транспорта заряда [4]. В атмосфере, содержащей кислород, на поверхности зерен активного слоя газочувствительной микроструктуры формируется отрицательный заряд адсорбированных анионов кислорода, а в объеме — положительный заряд, связанный с некомпенсированной донорной примесью. При этом на поверхности зерна формируется двойной электрический слой.

При наложении переменного напряжения ток, текущий через газочувствительную микроструктуру, контролируется переносом заряда в зерне и

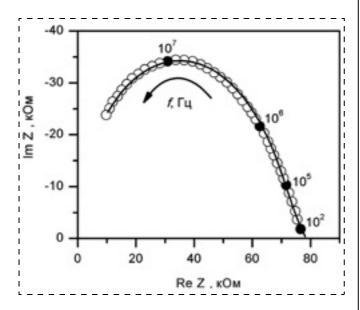


Рис. 2. Амплитудно-фазовая частотная характеристика газочувствительной микроструктуры на основе поликристаллической пленки диоксида олова

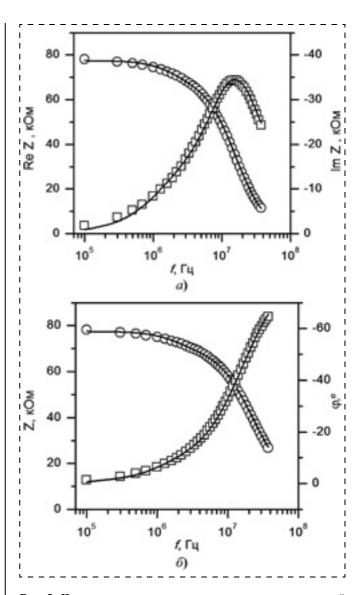


Рис. 3. Частотные зависимости импеданса газочувствительной микросистемы на основе поликристаллического слоя диоксида олова:

a — активная (O) и реактивная (□) составляющие импеданса; δ — амплитуда (O) и фаза (□)

процессами перезарядки двойного электрического слоя на границе зерен поликристаллического активного слоя. Поэтому импеданс структуры в целом включает две последовательно включенные RC-цепи (рис. 4).

Импеданс зерна контролируется дрейфовым ионным током по его поверхности, так как объем зерна обеднен свободными электронами. Границы между зернами активного слоя представляют собой конденсатор, включенный параллельно активному сопротивлению, обусловленному электронной проводимостью. Импеданс микроструктуры в целом рассчитывался на основе соотношения

$$Z(\omega) = R_1 \frac{1 - j\omega \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} + R_2 \frac{1 - j\omega \tau_2}{1 + (\omega \tau_2)^2},$$

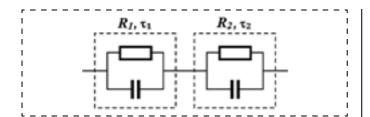


Рис. 4. Эквивалентная схема для расчета амплитудно-фазовых частотных характеристик газочувствительной микросистемы на основе поликристаллического слоя диоксида олова

где j — мнимая единица; ω — частота измерительного сигнала; R_1 — активное сопротивление дрейфовому ионному току по поверхности зерна; τ_1 — характерное время ионного дрейфа и адсорбции— десорбции частиц из газовой фазы; R_2 , τ_2 — активное сопротивление и характерное время перезарядки двойного электрического слоя границ между зернами.

На рис. 2 и 3 сплошными линиями показаны результаты расчета импеданса газочувствительной микроструктуры по предложенному методу [12] при значениях параметров эквивалентной схемы (рис. 4): $R_1 = 8.5 \cdot 10^3$ Ом; $\tau_1 = 1.28 \cdot 10^{-6}$ с; $R_2 = 6.9 \cdot 10^4$ Ом; $\tau_2 = 5.9 \cdot 10^{-8}$ с. На рисунках видно, что во всей исследуемой полосе частот результаты расчетов качественно и количественно совпадают с экспериментальными данными. Коэффициент детерминации между результатами расчета и экспериментальными данными составил $r^2 = 0.9997$.

Высокое сопротивление объема зерна по сравнению с сопротивлением ионного переноса по поверхности ($R_1 > R_2$) связано с высокой степенью обеднения объема зерна электронами, оторые локализованы на поверхностных акцепторных уровнях, индуцированных адсорбированными частицами газа. Числовые оценки характерного времени переноса заряда по поверхности зерна τ_1 и времени перезарядки двойного электрического слоя τ_2 совпадают по порядку величины со значениями, полученными авторами работы [4]:

$$\tau_1 = \frac{l^2}{\mu_{ion} U} \approx 10^{-6} \text{ c},$$

где $l \approx 10^{-5}$ см — размер зерна; $\mu_{ion} \approx 10^{-4}$ см $^2/(\mathrm{B\cdot c})$ — подвижность отрицательно заряженных адсорбированных частиц газа по поверхности [4]; U=1 В — амплитуда измерительного напряжения;

$$\tau_2 = (s_e v_e n_s)^{-1} \approx 10^{-8} \text{ c},$$

где $s_e \approx 10^{-15}~{\rm cm}^2$ — сечение захвата электронов нейтральным поверхностным акцепторным уровнем; $v_e \approx 10^7~{\rm cm/c}$ — тепловая скорость электронов; $n_s \approx 10^{16}~{\rm cm}^{-3}$ — концентрация поверхностных акцепторных уровней, приведенная к объему зерна.

Характерные времена переноса заряда τ_1 и времени перезарядки двойного электрического слоя τ_2 не зависят от концентрации газа в окружающей атмосфере, а определяются только его сортом, материалом газочувствительного слоя и рабочей температурой.

Заключение

Таким образом, в работе проведены исследования электрохимического импеданса (амплитуднофазовых частотных характеристик) газочувствительной микросистемы на основе поликристаллических слоев диоксида олова. Установлено, что амплитудно-фазовая частотная характеристика описывается эквивалентной схемой, включающей активную и реактивную составляющие, которые связаны с процессами ионного транспорта заряда по поверхности зерен. С помощью анализа амплитудно-фазовых частотных характеристик можно выделить параметр адсорбируемого газа (характерное время переноса заряда), который не зависит от его концентрации. Значение этого параметра можно использовать для распознавания сорта анализируемого газа в окружающей атмосфере.

Работа поддержана грантом № A/13/73708 (11.9202.2014) совместной программы "Михаил Ломоносов" Министерства образования и науки Российской Федерации и Немецкой службы академических обменов (DAAD) на проведение совместных научных исследований и гранта № 13-08-00678 Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ).

Список литературы

- 1. **Lalauze R.** Chemical Sensors and Biosensors. Saint Etienne, France: Wiley-ISTE, 2012. 448 p.
- 2. **Schmalzried H.** Chemical Kinetics of Solids. Saint Etienne, France: Wiley-ISTE, 2008. 450 p.
- 3. **Gong J., Chen Q., Fei W., Seal S.** Micromachined nanocrystalline SnO₂ chemical gas sensors for electronic nose // Sensors and Actuators B: Chemical. 2004. V. 102. P. 117—125.
- 4. Simakov V., Yakusheva O., Grebennikov A., Kisin V. I—V characteristics of gas-sensitive structures based on tin oxide thin films // Sensors and Actuators B: Chemical. 2006. V. 116. P. 221—225.
- 5. **Liess M.** Electric-field-induced migration of chemisorbed gas molecules on a sensitive film- a new chemical sensor // Thin Solid Films. 2002. V. 410. P. 183—187.
- 6. **Gao P., Wang Z., Fu W.** et al. In situ TEM studies of oxygen vacancy migration for electrically induced resistance change effect in cerium oxides // Micron. 2010. V. 41. P. 301—305.
- 7. **Li Y., Wang X., Li Z.** The morphological evolution and migration of inclusions in thin-film interconnects under electric loading // Composites Part B: Engineering. 2012. V. 43. P. 1213—1217.
- 8. Синев И. В., Потапов С. В., Никитина С. Д., Симаков В. В. Ионный транспорт заряда в газочувствительных наноструктурированных слоях диоксида олова // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, № 9. С. 47—50.

- 9. **Bueno P. R., Pianaro S. A., Pereira E. C.** et al. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy // Journal of Applied Physics. 1998. V. 84, N. 7. P. 3700—3705.
- 10. Синёв И. В., Смирнов А. В., Гребенников А. И. и др. Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 1. С. 52—56.
- 11. Симаков В. В., Никитина Л. В., Синёв И. В. Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17, № 5. С. 125—127.
- 12. **Scholz F.** Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 359 p.
- S. D. Syakina¹, Graduate Student, I. V. Sinev², Assistant, A. V. Smirnov², Graduate Student,
- V. V. Simakov², Associate Professor, e-mail: simakovvv@info.sgu.ru
- ¹ The Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Yuri Gagarin State Technical University of Saratov"
- ² The Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Chernyshevsky Saratov State University"

Electrochemical Impedance of the Gas-Sensitive Microsystems Based Polycrystalline Tin Dioxide

In the research of electrochemical impedance of gas sensitive microsystems based on polycrystalline thin films SnO_2 . The frequency dependence of the complex impedance (Nyquist plot) of gas-sensitive microstructures is analyzed by within the model of ionic charge transport. It is assumed that in an oxygen atmosphere at the grains surface of the active layer gas-sensitive microstructure is formed by negative charge of the anions adsorbed oxygen and in a volume — a positive charge of the uncompensated donors, and result formed on the grain surface of the double electric layer. When applying DC-signal to a microstructure the current via a gas-sensitive layer is controlled by the transfer charge in the grain and reloading processes the electrical double layer at the grain boundary of the polycrystalline active SnO_2 -layer. So a complex impedance of the gain is controlled the drift ion current across the surface, since a volume grain is depleted in free electrons. The boundaries grains of the active layer constitute a capacitor connected in parallel to the grain active resistance. It is shown that the amplitude-phase frequency response (Nyquist plot) is described equivalent circuit, including the active and reactive components. It is shown that by analyzing Nyquist plots of the gas-sensitive microstructure can extract unique parameter of the adsorbed gas (characteristic time of charge transfer), which does not depend on the gas concentration. The value of this unique parameter can be used to recognize the variety of sample gas in the ambient atmosphere.

Keywords: electrochemical impedance, electron-ionic charge transport, polycrystalline layers, tin dioxide, gas sensitivity

References

- 1. **Lalauze R.** *Chemical Sensors and Biosensors*. Saint Etienne: Wiley-ISTE, 2012, 448 p.
- 2. **Schmalzried H.** *Chemical Kinetics of Solids.* Saint Etienne, France, Wiley-ISTE, 2008, 450 p.
- 3. **Gong J., Chen Q., Fei W., Seal S.** Micromachined nanocrystalline SnO₂ chemical gas sensors for electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2004. V. 102. P. 117—125.
- 4. **Simakov V., Yakusheva O., Grebennikov A., Kisin V.** I—V characteristics of gas-sensitive structures based on tin oxide thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2006. V. 116. P. 221—225.
- 5. **Liess M.** Electric-field-induced migration of chemisorbed gas molecules on a sensitive film a new chemical sensor. *Thin Solid Films*. 2002. V. 410. P. 183—187.
- 6. **Gao P., Wang Z., Fu W.** et al. In situ TEM studies of oxygen vacancy migration for electrically induced resistance change effect in cerium oxides. *Micron.* 2010. V. 41. P. 301—305.
- 7. Li Y., Wang X., Li Z. The morphological evolution and migration of inclusions in thin-film interconnects under elec-

- tric loading. Composites Part B: Engineering. 2012. V. 43. P. 1213—1217.
- 8. Sinev I. V., Potapov S. V., Nikitina S. D., Simakov V. V. Ionni transport zariada v gazochuvstvitel'nih nanostrukturirivannih sloiah dioxida olova. *Izvestia VUZov. Himia i himi-cheskaia tehnologia*. 2010. V. 53, N. 9. P. 47—50.
- 9. **Bueno P. R., Pianaro S. A., Pereira E. C.** et al. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 1998. V. 84. N. 7. P. 3700—3705.
- 1998. V. 84, N. 7. P. 3700—3705. 10. **Sinev I. V., Smirnov A. V., Grebennikov A. I.** i dr. Vliyanie predvaritelnogo nagreva na raspoznavatelnuyu sposobnost multisensornoy mikrosistemy. *Nano- i milrosistemnaya tehnika*. 2014. N. 1. P. 52—56.
- 11. **Simakov V. V., Nikitina L. V., Sinev I. V.** Apparatno-programnii kompleks mnogoparametricheskogo raspoznavania gazovih smesei na osnove multisensornih microsistem. *Bashkirskii himicheskii journal*, 2010. T. 17, N. 5. P. 125—127.
- 12. **Scholz F.** *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 359 p.

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер *Т. Н. Погорелова*. Технический редактор *Т. А. Шацкая*. Корректор *Т. В. Пчелкина*Сдано в набор 17.08.2014. Подписано в печать 23.09.2014. Формат 60×88 1/8. Заказ МС1014. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1.