TAHO- & MYKPOCHCIEMHAA

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России,

в систему Российского индекса научного цитирования и реферируется в базе данных INSPEC

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

Сауров А. П., д.н., проф., чл.-кор. ГАН 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) Агеев О. А., д.т.н., проф. 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. 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. Панич А. Е., 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. 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.

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____Издается с 1999 г.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Качемцев А. Н., Киселев В. К., Смолин В. К. Технологические принципы изготовления перспективной энергонезависимой памяти 13

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ 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 2013 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес аля переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2015

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

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

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. Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), 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. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), 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.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

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

Our:

Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

To subscribe, please contact with:

JSC "MK-Periodica": Tel: +7 (495) 672-7012 Fax: +7 (495) 306-3757 E-mail: import@periodicals.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 and INSPEC data base

Published since November 1999

CONTENT

Nº 7

(180)

2015

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Tanskaya T. N., Zima V. N., Kozlov A. G. Molybdenum Thin Films for Bragg Reflector of Microelectronic BAW Resonators 36

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

УДК 539.612

С. А. Жукова¹, канд. техн. наук, нач. комплекса, e-mail: szh17@ya.ru,

Д. Ю. Обижаев¹, канд. техн. наук, нач. отдела, **Е. А. Гринькин**¹, канд. техн. наук, нач. лаб.,

В. Е. Турков¹, канд. физ.-мат. наук, нач. центра, **Д. Д. Рискин¹**, вед. инженер, e-mail: dr182@mail.ru, **П. Г. Бабаевский²**, д-р техн. наук, проф., **Г. М. Резниченко²**, канд. техн. наук, доц.

¹ Государственный научный центр Российской Федерации федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт химии и механики" имени Д. И. Менделеева, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "МАТИ — Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского", г. Москва

ПОЛИМЕРНЫЕ ОБРАТИМЫЕ "СУХИЕ" АДГЕЗИВЫ: Новые представления, подходы и возможности

Часть II. Влияние жесткости ламелей на контролируемую фибриллярную "сухую" адгезию и эластичные армированные полимерные композиционные материалы, обладающие эффектом "сухой" адгезии

Поступила в редакцию 29.12.2015

Обзор в целом посвящен новым теоретическим представлениям и экспериментальным данным о проявлении эффекта "сухой" адгезии, а также подходам к разработке, оценке и использованию материалов и систем, обладающих таким эффектом. В части I дан обобщенный анализ современных представлений о многоуровневой иерархии природных фибриллярных адгезионных структур, моделей фрикционной направленной (анизотропной) адгезии и теорий взаимодействия микро- и нанофибрилл (волосков и ворсинок) с твердой поверхностью под различными углами, а также эффективности искусственной имитации и проблем очистки от загрязнений фибриллярных полимерных "сухих" адгезивов. В части II рассмотрено влияние жесткости ламелей на контролируемую фибриллярную "сухую" адгезию, принципы создания и эффективность применения эластичных армированных полимерных композиционных материалов, обладающих эффектом "сухой" адгезии. В заключении сделаны обобщенные выводы о прикладных проблемах разработки и формирования "сухих" адгезивов.

Ключевые слова: жесткость ламелей, контролируемая "сухая" адгезия, адгезионные накладки, полимерные композиционные материалы, армирующие системы, эластичные сетчатые полимеры

Введение

Обзор в целом посвящен новым теоретическим представлениям и экспериментальным данным о проявлении эффекта "сухой" адгезии, а также подходам к разработке, оценке и использованию материалов и систем, обладающих таким эффектом, и базируется на литературных данных, появившихся после 2006 г. В части I был дан обобщенный анализ современных представлений о многоуровневой иерархии природных фибриллярных адгезионных структур и подробно рассмотрена модель фрикционной направленной, или анизотропной, адгезии, которая базируется на особенностях локального взаимодействия микро- и нанофибрилл (волосков и ворсинок соответственно на пальцах геккона) с твердой поверхностью под различными углами и описывает возможность регулирования адгезионного контакта, силы трения и силы нормального отрыва путем контролируемого приложения продольной и тангенциальной сил к микрои нанофибриллам. Прижим фибриллярной адгезионной структуры к твердой поверхности после первичного контакта осуществляется со сдвигом и сопровождается самопроизвольным уплотнением волосков при их наклоне под действием продольной силы, что увеличивает число вступивших в

контакт с поверхностью ворсинок и, соответственно, увеличивает и адгезионную силу нормального отрыва, и сопротивление сдвигу, т. е. коэффициент и силу трения. При этом силы нормального отрыва и силы трения изменяются на несколько десятичных порядков в зависимости от угла наклона фибрилл, причем сила отрыва при малых значениях этого угла ($\theta < 30^{\circ}$) обеспечивается статической силой трения, а при большом угле ($\theta > 60^{\circ}$) — адгезионной Ван-дер-Ваальсовской силой. Малые силы отрыва волосков и ворсинок от подложки в этой модели объясняются релаксацией тангенциальной силы с возвратом системы в состояние начального контакта. Модельные представления о фрикционной направленной адгезии фибриллярных структур в живой природе согласуются с данными, полученными при исследовании адгезионных свойств искусственных полимерных фибриллярных структур, имитирующих природные структуры, а также намечают пути решения проблем самоочистки от загрязнений фибриллярных полимерных "сухих" адгезивов, деградирующих их свойства.

В данной части обзора проанализирована роль жесткости эластичной основы, на которой закреплена многоуровневая фибриллярная структура (пластин, или ламелей на пальцах геккона), в обеспечении эффективного прикрепления структуры в целом к твердой профилированной (шероховатой) поверхности подложки и заданной силы отрыва от нее. Описаны модели и примеры экспериментальных исследований натурных и искусственных пружинящих фибриллярных структур, свидетельствующие об определяющей роли жесткости основы в обеспечении конформного прилегания структур к профилированным поверхностям и заданной величины интегральной "сухой" адгезии. Рассмотрен простой способ разработки "сухих" адгезионных накладок на основе армированных полимерных композиционных материалов из прочной при растяжении ткани или ленты и редкосетчатого полимера в высокоэластическом состоянии с формированием на поверхности тонкого податливого в перпендикулярном направлении "сухого" адгезионного слоя, исключающий технологические сложности формирования искусственных поверхностных фибриллярных микро- и наноструктур на достаточно больших площадях. В заключение обзора сделаны обобщенные выводы о прикладных проблемах разработки и формирования "сухих" адгезивов.

1. Влияние жесткости ламелей на контролируемую фибриллярную "сухую" адгезию и эффективность ее имитации

Систематические исследования эффектов локальной и интегральной "сухой" адгезии полиимида (ПИ) к твердым поверхностям, проведенные одним из авторов данного обзора [1], показали, что при локальном контакте зонда атомно-силового микроскопа, покрытого тонким слоем ПИ, с гладкой поверхностью ПИ и монокристаллического кремния обеспечивается "сухое" адгезионное сцепление, достаточно близкое к теоретически рассчитанному по моделям Джонсона — Кендалла — Робертса (ДКР) и Дерягина — Муллера — Топорова (ДМТ), учитывающим межмолекулярные связи (см. таблицу).

Однако при оценке удельного усилия отслаивания тонких ПИ-пленок от поверхностей подложек после приведения их в контакт как меры интегральной "сухой" адгезии наблюдается резкое уменьшение усилия отслаивания при увеличении толщины пленок, особенно больше 4...4,5 мкм, препятствующей ее конформному прилеганию (рис. 1).

При этом во всех случаях наблюдаются существенно более низкие значения интегральной "сухой" адгезии при контактировании ПИ-пленки с профилированной поверхностью (со столбчатыми выступами квадратного сечения микрометровых размеров) с подложками по сравнению с непрофилированной, что вероятнее всего обусловлено еще меньшей эффективной площадью межмолекулярного контакта в случае профилированной поверхности ПИ-пленки при всех исследованных ее толщинах.

При тщательном анализе "сухой" адгезии лап гекконов также установлено [2-4], что важнейшую роль в обеспечении регулируемого межмолекулярного контакта концов ворсинок с твердой поверхностью играет эластичность пластин (ламелей), к которым на подошве лап гекконов прикреплены волоски с ворсинками на их концах и которые имеют форму консольной балки микрометровых размеров (рис. 2, а). Эластичность ламелей облегчает нормальное смещение поверхности пальцев при их сворачивании для сцепления с поверхностью и контролируемый и безопасный контакт волосков и ворсинок с ней, обеспечивая контролируемые силы адгезии и трения за счет уплотнения, сдвига и требуемого усилия прижима тетрадов волосков к твердой поверхности.

Экспериментально определенные и расчетные значения
усилия отрыва АСМ-зонда с полиимидным покрытием
от твердых поверхностей [1]

	Экспериментально	Расче значен	етные ия, нН
Поверхность	определенные значения, нН	По теории ДКР	По теории ДМТ
Необработанный	63 ± 6	105	140
Полиимид Полиимид, обрабо-	71 ± 8	120	160
танныи в ВЧ плазме Кремний	119 ± 12	90	120



Рис. 1. Зависимости удельного усилия отслаивания P непрофилированной и профилированной ПИ-пленки от поверхности ПИ-подложки, необработанной (a) и обработанной в ВЧ плазме воздуха (b), и кремниевой подложки (c), от толщины пленок δ : 1, 2 — экспериментально определенные значения удельного усилия отслаивания непрофилированной (размер сечения выступов a = 3,5 мкм, расстояние между ними b = 7,5 мкм и их высота h = 12 мкм) ПИ-пленки соответственно; 3, 4 — значения удельного усилия отслаивания, рассчитанные при условии полного контакта гладкой поверхности и точечного контакта выступов ПИ-пленки и подложки соответственно [1]

Fig. 1. The dependences of the specific peel force P of the non-profiled profiled PI-film from the surface of the PI-substrate, untreated (a) and processed in the air HF-plasma (b); and the silicon substrate (c) from the films' thickness δ : 1, 2 — an experimental specific peel force of the profiled and non-profiled PI-film (section of projections $a = 3,5 \mu m$, the distance between them $b = 7,5 \mu m$ and their height $h = 12 \mu m$); 3, 4 — the specific peel force calculated at full contact of a smooth surface and a point contact of PI-film projections and the substrate [1]

На рис. 2, b-d схематически показана модель прижима с наклоном набора волосков через поддерживающую консольную балку различной жесткости. Для экспериментальной проверки этой модели были проведены типичные трибологические измерения при скольжении одного и того же набора натуральных волосков геккона, прикрепленного к консольным балкам с различной жесткостью K_L , с прижимом волосков на заданную величину L_0 , определяемую деформацией балки и наклоном волосков. После приложения заданного усилия предварительного прижима набор волосков подвергался сдвигу со скоростью 60 мкм/с. На рис. 3 с помощью упругой модели показаны деформации элементов набора волосков и консольной балки на различных стадиях эксперимента.

Экспериментально полученные при этом данные приведены на рис. 4 (см. вторую сторону обложки).

Положительное значение F_n соответствует наличию адгезии при проскальзывании набора волосков после заданного его прижима, а ее отрицательное значение указывает на превалирование сил отталкивания, обусловленных деформированием пружины и наклоном набора волосков. Из приведенных данных видно, что при большой жесткости пружины $(K_L = 879$ H/м) безопасное значение предварительного прижима не превышает 9 мкм, а при малой жесткости ($K_L = 196$ H/м) она больше 23 мкм (рис. 4, а). Пересчет значений F_n на зависимость от нормальной деформации набо-

ра волосков ΔH_s (рис. 4, δ) показывает, что эти зависимости практически одинаковы при всех значениях K_L . Это подтверждает предположения о том, что измеряемые адгезионные силы определяются только наклоном волосков и не зависят от жесткости пружины.

Для жесткости пружины, равной 196 Н/м и наиболее близко соответствующей жесткости ламелей лап геккона, были определены изменения нормальной (адгезионной) компоненты F_n силы сопротивления скольжению и силы трения F_f во времени от начала приложения силы до установившегося скольжения (рис. 5, см. вторую сторону обложки).

Из приведенных данных видно, что процесс скольжения набора волосков четко подразделяется



Рис. 2. Наглядное изображение иерархической трехуровневой (макро-, микро- и нано-) структуры поверхности пальцев гекконов (a) [3, 5] и схемы начального контакта (b) и деформаций при прижиме на одинаковую величину L₀ тетрад волосков (c-d) с упругой поддерживающей консольной балкой (пружиной) большой (b) и малой (c) жесткости [2]

Fig. 2. Image of the hierarchical three-level (macro-, micro- and nano-) surface structure of gecko toes (a) and [3, 5] and the scheme of the initial contact (b) and the deformations at clamping on the same amount L_0 of the hairs' tetrads (c-d) with the elastic supporting cantilever beam (spring) of large (b) and low (c) hardness [2]

на три стадии. На стадии I (между точками i—iv) нормальная сила быстро (в пределах 2 с, что соответствует смещению при сдвиге около 120 мкм) переходит в адгезионную область ($F_n > 0$) от начальной силы отталкивания, обусловленной предварительным прижимом, при несколько менее быстром возрастании силы трения. На стадии II (между точками iv—v) достигается постоянное значение отношения сил трения и адгезии, примерно равное 20, что соответствует, в согласии с приведенной в час-



Рис. 3. Поведение упругой модели набора волосков и консольной балки при начальном касании подложки (a), при предварительном нагружении без скольжения (b) и при скольжении (c): K_L — коэффициент упругости балки; K_S — коэффициент упругости набора волосков; h_0 , h_{L0} , h_{S0} — исходные длины всей системы, балки и набора волосков соответственно; h_{LS} , h_S — длины балки и набора волосков после предварительного нагружения соответственно; L_0 — предварительная деформация модели без скольжении; $F_n = K_L(\Delta L - L_0)$ — нормальная компонента силы сопротивления скольжении [2] Fig. 3. The behavior of an elastic model of hairs and a cantilever beam at the touch of a substrate (a), with non-sliding pre-loading (b), at sliding (c): K_L — the coefficient of elasticity of the beam and a set of hairs after the preload; L_0 — preliminary deformation of a model without sliding; $F_n = K_L(\Delta L - L_0)$ — normal component of the sliding resistance force; h'_S , $\Delta L = h_S - h'_S$ — length and deformation (tilt) of a set of hairs at sliding [2]



Рис. 7. Схема конформного прилегания ламеллярно-фибриллярной структуры "сухого" адгезива к профилированной поверхности (*a*), зависимость величины прижима от приложенного давления для неламеллярной (серые точки) и ламеллярной (черные точки) структуры (*b*) и фотографии адгезионной накладки при нагрузке 500 г (5 H) и 1 г (*c*, *d* соответственно): яркие пятна на увеличенном изображении справа соответствуют большой площади контактных областей при большой нагрузке (*c*) и малой площади при малой нагрузке (*d*), что облегчает отделение накладки [7]

Fig. 7. The conformal adhesion of the lamellar-fibrillar structure of "dry" adhesive to the profiled surface (a), the dependence of the clamping from the pressure for non-lamellar structure (grey dots) and lamellar structure (black points) (b) and the photographs of the adhesive pad under the load of 500 g (5 N), and 1 g (c, d): the bright spots in the image on the right side correspond to the large area of contact regions at a high load (c) and a small area at a low load (d), facilitating the separation of the pad [7]

ти I (рис. 4, б) моделью отрыва ворсинок, образованию угла наклона стволов волосков (микроскопического угла их натяжения) от 63° до значений, меньших 30°. При дальнейшем скольжении число ворсинок с тем же самым углом натяжения возрастает при уменьшении угла наклона стволов волосков до тех пор, пока волоски не перейдут в уплотненное состояние (до 18°), и процесс не перейдет в стадию III, в которой силы адгезии и трения достигают своих предельных значений.

Таким образом, ламеллярная структура кожицы пальцев гекконов и ее свойства (жесткость и эластичность) вносят существенный вклад в эффективность и надежность процессов прикрепления и отделения волосков при движении гекконов по стенам и потолкам. Поэтому такой пружинящий тип поверхностных структур может служить основой новых типов синтетических "сухих" адгезивов и устройств на их основе.

На рис. 6 (см. третью сторону обложки) приведены микрофотографии полимерных пружинящих микроструктур, полученных методами поверхностных микрообработок из полидиметилсилоксана (ПДМС) и сформированных из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) методами лазерной абляции и заполнения расплавом нанопор поликарбоната, которые имитируют пружинящие и иерархические микро- и нанофибриллярные адгезионные системы [6, 7].

В системе, приведенной на рис. 6, *b*, концы ламелей способны отклоняться по вертикали на 200 мкм (податливость порядка 91 мкм/мН), обеспечивая хорошее (конформное) прилегание к профилированным поверхностям и обеспечивая высокую прочность сцепления при сдвиге (рис. 7).

2. Принципы создания и эффективность применения эластичных армированных полимерных композиционных материалов, обладающих эффектом "сухой" адгезии

Важнейшие недостатки обратимого эффекта "сухой" адгезии, реализуемого в упругих фибриллярных многоуровневых структурах, проявляемые при его имитации для создания эффективных искусственных адгезионных систем и устройств на их основе, обусловлены, в первую очередь, технологическими трудностями формирования таких систем, особенно на больших площадях, и сравнительно низким уровнем достигаемых адгезионных свойств. Альтернативные "сухим" адгезионным системам липкие ленты на основе упруговязких клеевых слоев не обладают обратимым адгезионным эффектом и отличаются низкой адгезионной прочностью на отрыв, а также высокой ползучестью при нагрузках, меньших разрушающих. Для исключения большинства недостатков фибриллярных "сухих" адгезивов и липких лент сотрудники Университета штата Массачусетс в Амхерсте (США) предложили простой путь разработки "сухих" адгезивных накладок с использованием эластичных армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе слабодеформируемой при растяжении прочной армирующей системы (ткани или ленты) и сетчатого полимера в высокоэластическом состоянии, который сочетается с армирующей системой и образует на поверхности тонкий податливый адгезионный слой [8-13]. Такой способ позволяет решить проблему двух взаимоисключающих требований к обратимым "сухим" адгезионным материалам на достаточно больших площадях: высокой податливости в направлении, нормальном к подложке, и минимальной податливости в направлении приложения нагрузки.

В основе этого метода лежит предположение, что соотношение между определяющими параметрами устойчивости обратимых адгезионных систем к разрушению может быть определено из энергетического баланса, установленного еще Гриффитом в 1921 г. при анализе разрушения твердых тел: при достижении критического значения приложенной нагрузки F_C запасенная упругая энергия деформирования U_E , противоположная по знаку и равная по величине потенциальной энергии приложенной нагрузки, преобразуется в энергию образования единицы площади поверхности G_C . При этом

$$U_E \approx F_C^2 C$$
,

где $C = \partial \Delta / \partial F$ — податливость системы; Δ — величина деформации под действием силы F,

$$G_C = \frac{\partial U_S}{\partial A},$$

где A — площадь образующейся поверхности. Тогда из равенства запасенной и затрачиваемой энергии ($F_C^2 C = G_C A$) следует, что предельное усилие сопротивления разрушению адгезионного контакта определяется тремя основными факторами: энергией, затрачиваемой на разделение межфазной границы, площадью контакта и податливостью системы:

$$F_C \approx \sqrt{G_C} \sqrt{\frac{A}{C}}$$

Величина G_C является труднорегулируемым параметром, поскольку она в случае полимерных систем определяется неспецифическим Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. Поэтому определяющими параметрами являются А и С, и для достижения высоких значений F_C необходимо обеспечивать наибольшее соотношение А/С. Этим и объясняются проблемы создания полимерных "сухих" адгезивов: используемый материал должен быть мягким (эластичным), чтобы обеспечивать полный контакт с твердой подложкой, и в то же время жестким, чтобы обеспечивать малую податливость. Фибриллярные структуры на малой площади могут обеспечивать повышенные значения А за счет множественных точечных контактов (расщепления контактов, contact splitting) и пониженные значения податливости С в направлении приложения силы за счет достаточно жестких волосков с ворсинами и их выравнивания под действием сдвиговых напряжений. Однако на больших площадях реализация этих эффектов затруднена, поэтому получить эффективные фибриллярные "сухие" адгезионные системы макроразмеров практически не удается. Только использованием анизотропно армированных тканями или лентами эластичных ПКМ можно обеспечить высокую податливость в направлении, перпендикулярном поверхности подложки и, соответственно, высокую площадь контакта, а также низкую податливость в направлении приложения силы отрыва. Наиболее легко это осуществляется для систем, нагружаемых сдвиговыми силами. На рис. 8 схематически показаны два способа получения таких адгезивных



Рис. 8. Схематическое изображение получения "сухих" адгезивов пропиткой ткани в низковязком преполимере в стеклянной форме с гладким дном или накаткой на ткань высоковязкого преполимера [10]





Рис. 9. Фотографии контактной стороны обратимой "сухой" адгезионной накладки площадью 100 см² на основе высокопрочной углеродной ткани с продольной жесткостью $4 \cdot 10^6$ Н/м и эластичного полиуретана с модулем упругости 3,8 МПа и модулем потерь $\approx 0,3$ при частоте 1 Гц (*a*), выдерживающей на поверхности стекла при комнатной температуре и сдвиге груз массой 135 кг, т. е. усилие 2950 H (*b*), а также диаграмма ее сдвигового отрыва от поверхности стекла (*c*) и зависимость предельной сдвиговой силы от числа циклов прилипание/отрыв (*d*) [8–9]

Fig. 9. The photograph of the contact side reversible of the "dry" adhesive pad with the area of 100 cm² based on high-strength carbon fabric with longitudinal stiffness of 4×10^6 N/m and the elastic polyurethane with the modulus of elasticity of 3,8 MPa and the loss modulus of $\approx 0,3$ at the frequency of 1 Hz (a), with holds the load with the weight of 135 kg on a glass surface at room temperature and shear, i.e. the force of 2950 N (b), a diagram of its shift detachment from the surface of the glass (c) and the dependence of the critical shear force on the number of adhesion/peel cycles (d) [8–9]

накладок: пропиткой ткани в низковязком преполимере или накаткой на ткань высоковязкого преполимера.

В обоих случаях на последующих стадиях преполимер превращается в результате химических реакций в эластичный полимер, в частности, в кремнийорганический каучук (полидиметилсилоксан, ПДМС) или эластичный полиуретан (ЭПУ). Получаемая при этом гладкая контактная поверхность обеспечивает хорошую обратимую прилипаемость накладки к гладкой подложке по всей поверхности вследствие высокой податливости слоя эластичного полимера, легкое отслоение под углом $>0^{\circ}$ и высокую несущую способность при сдвиге вследствие малой податливости ткани при растяжении (рис. 9).

При использовании накладок с жестко закреп-

Наклалка с полвижно закрепленной по центру пластиной Fc/Fcd Central loaded pad Z Накладка с жестко закрепленной 1.00 к нижнему краю пластиной Adhesive pad Отслоение наклалки с полвижно 0.75 закрепленной по центру пластиной под углом Ф Center pad release 0.50 0.25 ŝ 0.00 30 90 60 θ. *b*) a

Рис. 10. Схема армированной адгезионной накладки на поверхности подложки, отслаиваемой под углом φ , с прикрепленной на внешней стороне по центру пластиной, нагружаемой под углом θ (*a*). Зависимости относительной силы отрыва F_C/F_{C0} (отношения сил отрыва под заданным углом и углом, равным 0°) от угла при отрыве накладки под углом θ (0° соответствует силе, параллельной оси *z*) с помощью пластины, подвижно закрепленной по центру (кружки) и жестко присоединенной к нижнему краю накладки (квадраты), и при отслоении накладки под углом φ (0° соответствует силе, параллельной оси *y*) (*b*) [9]

Fig. 10. Scheme of the reinforced adhesive pad on the surface of the substrate, peeling at an angle φ , with attached plate in the middle on the outer side, loaded at an angle $\theta(a)$. The dependencies of the relative separation force F_C/F_{C0} (the tear strength ratio at a predetermined angle to an angle equal to 0°) from the angle at the separation of a pad at an angle 9 (0° corresponds to the force, parallel to axis z) with the use of a plate, flexible fixed at the center (circles) and rigidly fixed to the lower edge of a pad (squares), at peeling of a pad at an angle $\varphi(0°$ corresponds to the force parallel to the axis y) (b) [9]

ленными к нижнему краю пластинами, являющимися продолжением накладок, наблюдается резкое уменьшение усилия отрыва при увеличении угла отклонения пластины от подложки (рис. 10, *b*). При подвижном закреплении нагружаемой пластины на внешней стороне по центру накладки (рис. 10, a) достигается заметное снижение чувствительности силы отрыва от угла ее приложения (рис. 10, b) с сохранением сравнительно малых усилий бокового отслоения накладки от подложки поворотом относительно оси z (рис. 10, а и 10, б).

По аналогии с лапами гекконов, где волосяно-ворсистые подушечки, сухожилия и скелет пальцев играют определяющую роль в обеспечении "сухой" адгезии, при патентовании предлагаемых адгезионных накладок для подвешивания грузов их отдельные элементы названы этими же терминами (рис. 11).



Рис. 11. Схема адгезионной накладки для подвешивания грузов на основе армированных тканями ПКМ [10]

Fig. 11. The scheme of the adhesive pad for hanging of goods on the basis on the PCM reinforced fabrics [10]

Заключение

Тщательные экспериментальные исследования и теоретический анализ иерархической многоуровневой фибриллярной структуры эпителия пальцев гекконов и ее имитации, анализ взаимодействия фибриллярных структур с твердой поверхностью под произвольными углами, выявление механизма контролируемой "сухой" адгезии с учетом жесткости ламелей как пружинных фибриллярных адгезионных систем и анализ возможности их изготовления и применения показали, что основные проблемы создания эффективных искусственных полимерных фибриллярных адгезионных систем и устройств на их основе обусловлены не только технологическими трудностями формирования таких систем на достаточно больших площадях и сравнительно низким уровнем достигаемых адгезионных свойств вследствие невозможности выполнения взаимоисключающих требований к обратимым "сухим" адгезивам (высокой податливости в направлении, нормальном к подложке, и минимальной податливости в направлении приложения нагрузки), но и сложностями в управлении их контактным взаимодействием с твердой поверхностью на стадиях сцепления и отрыва. Простой способ создания "сухих" адгезионных накладок на основе слабодеформируемой при растяжении прочной армирующей системы (ткани или ленты) и сетчатого полимера в высокоэластическом состоянии, который образует на поверхности тонкий податливый адгезионный слой, позволяет решить проблему таких взаимоисключающих требований и создать структуры, обладающие высокой адгезионной прочностью при сдвиге. Однако из обобщения полученных при этом данных следует, что все они получены в экспериментах, которые проводились на гладких поверхностях стекла, что позволяло получать их плотный контакт с поверхностью эластичного слоя накладок. В случаях профилированных или шероховатых твердых поверхностей для обеспечения такого контакта необходимо повышать толщину эластичного слоя, снижать его модуль упругости или придавать поверхности эластичного

слоя фибриллярную микро- и наноструктуру, что должно сопровождаться снижением адгезионной прочности. Во всех экспериментах испытания на отрыв при сдвиге проводились при кратковременных нагрузках со сравнительно высокой скоростью при комнатной температуре. Отсутствие при этом температурно-временных и частотных зависимостей адгезионной прочности резко снижает ценность полученных данных, так как известно, что поведение эластичных полимеров с достаточно хорошо выраженной вязкоупругостью в решающей степени определяется отношением их характерного времени релаксации, являющегося функцией температуры, к времени при статическом и периода колебаний при динамическом (знакопеременном) нагружении. Кроме того, такие накладки даже с подвижно закрепленной по центру нагружаемой пластиной обладают очень высокой чувствительностью к углу нагружения. Очевидно, что при гладкой контактной поверхности они должны быть очень чувствительными к загрязнениям.

Список литературы

1. **Гринькин Е. А.** Формирование и свойства регулярных поверхностных и пористых полиимидных микроструктур для элементов микросистемной техники. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. М.: МАТИ, 2011.

2. **Peattie A. M., Majidi C., Corder A., Full R. J.** Ancestrally high elastic modulus of gecko setal β -keratin // Journal of The Royal Society Interface. 2007. V. 4. P. 1071–1076.

3. Lee J., Bush B., Maboudian R., Fearing R. S. Gecko-Inspired Combined Lamellar and Nanofibrillar Array for Adhesionon Nonplanar Surface // Langmuir Letter. 2009. V. 25 (21). P. 12449–12453.

4. Kamperman M., Kroner E., del Campo A., McMeeking R. M., Arzt E. Functional Adhesive Surfaces with "Gecko" Effect: The Concept of Contact Splitting // Advanced Engineering Materials, 2010. P. 1–14. URL: http://www.aem-journal.com.

5. Autumn K. Properties, principles, and parameters of the gecko adhesive system // In Biological Adhesives (ed. A. Smith and J. Callow). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. P. 225–255.

6. **Tamelier J., Chary S., Turner K. L.** Vertical Anisotropic Micro-Fibers for a Gecko-Inspired Adhesive // Langmuir. 2012. V. 28 (23). P. 8746–8752.

7. Silva M. F., Tenreiro Machado J. A. New Technologies for Climbing Robots Adhesion to Surfaces // Advances in Mobile Robotics. 2008. P. 1141–1145.

8. **Bartlett M. D., Croll A. B., Crosby A. J.** Designing Bio-Inspired Adhesives for Shear Loading: From Simple Structures to Complex Patterns // Advanced Functional Materials. 2012. V. 22. P. 4985–4992.

9. Bartlett M. D., Croll A. B., King D. R., Paret B. M., Irschick D. J., Crosby A. J. Looking Beyond Fibrillar Features to Scale Gecko-Like Adhesion // Advanced Materials. 2012. V. 24. P. 1078–1083.

10. **Bartlett M. D., Croll A. B., King D. R., Crosby A. J.** High Capacity Easy Release Extended Use Adhesive Device. Patent WIPO, WO 2012/078249 A2.

11. **Crosby A. J., King D. R., Bartlett M. D.,** et al. Creating Gecko-Like Adhesives for "Real World" Surfaces // Advanced Materials. 2014. DOI: 10.1002/adma.201306259.

12. King D. R., Bartlett M. D., Gilman C. A., Irschick D. J., Crosby A. J. Surpassing the Adhesive Ability of the Gecko on "Real World" Surfaces // Supporting Information for Advanced Materials, DOI: 10.1002/adma.201306259.

13. **Bartlett M. D.** Scaling Reversible Adhesion in Synthetic and Biological Systems. A Dissertation Submitted for the PhD degree. University of Massachusetts, Amherst. 2013. 146 p.

S. A. Zhukova¹, Head of the Complex, D. Yu. Obizhaev¹, Head of Department, e-mail: szh17@ya.ru,

E. A. Grinkin¹, Head of Laboratory, **V. E. Turkov¹**, Head of the Center, **D. D. Riskin¹**, Leading Engineer,

P. G. Babayevsky², Professor, **G. M. Reznichenko**², Associate Professor

¹ State Research Centre of the Russian Federation, Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Chemistry and Mechanics named after D. I. Mendeleyev, Moscow

² Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Vocational Training, MATI – Russian State Technological University named after K. E. Tsiolkovsky, Moscow

Polymeric Reversible "Dry" Adhesives: New Views, Approaches and Opportunities Part II. Effect of Base Stiffness on the Controllable Fibrillar "Dry" Adhesion and Flexible Reinforced Polymer Composite Materials Characterized by "Dry" Adhesion Phenomenon

The review as a whole is devoted to new theoretical views and experimental data concerning the effect of "dry" adhesion, and also to the approaches to development, estimation and use of the materials and systems possessing such an effect. Part I contains a generalized analysis of the modern views concerning the multilevel hierarchy of the natural fibrillar adhesive structures and model of the frictional directed (anisotropic) adhesion and the theory of interaction of micro- and nano-fibrils (hairs and fibers) with a solid surface under various angles, and also the efficiency of an artificial imitation and problems of cleaning of the fibrillar polymeric "dry" adhesives. Part II is devoted to the influence of the lamels' stiffness on the controllable fibrillar "dry" adhesion, principles of creation and efficiency of application of the flexible reinforced polymeric composite materials possessing the effect of "dry" adhesion. It also contains generalized conclusions on the applied problems of development and formation of "dry" adhesives.

Keywords: stiffness of lamels, controllable "dry" adhesion, adhesive overlays, polymeric composite materials, reinforcing systems, flexible cross-linked polymers

Introduction

The review is devoted to theoretical concepts and experimental data on the aspects of the "dry" adhesion, approaches to the development, evaluation and use of materials and systems with such effect, and it is based on data in the literature after 2006. In the Part I, an analysis of concepts of multi-level hierarchy of natural fibrillar adhesive structures was given and a model of frictional directional (anisotropic) adhesion was considered, based on the features of the local interaction of micro- and nanofibrils (hairs and villi) on the toes of a gecko with a solid surface at different angles, which described the ability to control the adhesive contact, the friction forces and normal separation under controlled application of longitudinal and tangential forces to the micro- and nanofibrils. Clamping of the fibrillar adhesion structure to the solid surface after the contact was performed with a shift and is accompanied by spontaneous compaction of the hairs at their tilting under the influence of a longitudinal force, which increased the number of villi entered into the contact with the surface and, therefore, the adhesion strength of normal separation force and resistance to the shift, i.e. the coefficient and the friction force. Normal separation force and friction force vary by several orders depending on the angle of inclination of the fibrils, in what connection the separation force at small angles ($\theta < 30^{\circ}$) is provided by the static friction force, and for large angles $(\theta > 60^{\circ})$ it was provided by adhesion of the van der Waals force. The small separation forces of the hairs and villi from the substrate in the model were explained by relaxation of the tangential force accompanied by return of the system to the state of the contact. The simulative representations about the frictional aimed adhesion of the fibrillar structures in nature were in a good agreement with the findings of the adhesive properties of synthetic polymeric fibrillar structures that simulate the natural structures, and suggest the ways of self-purification of the fibrillar polymer "dry" adhesives from contaminations, worsening their properties.

This part analyzed the role of the stiffness of the elastic base on which a multi-level fibrillar structure (plates or lamellae) on the gecko toes is fixed in the effective attachment of the structure as a whole to a solid profiled (rough) surface of the substrate and the needed detachment force from it. The models and the examples of the experimental studies of natural and artificial springy fibrillar structures, showing the decisive role of the stiffness of the base in conformal seating of structures to fit the profiled surfaces and a given value of the integral "dry" adhesion were described. A simple way to develop "dry" adhesive pads on the base of reinforced polymer composite materials of tensile strong fabric or ribbon and sparse polymer in the rubber-like elastic state with formation on the surface of a thin "dry" adhesive layer pliable in the perpendicular direction, eliminating the technological complexity in formation of an artificial surface fibrillar micro- and nanostructures over the large areas was seen. In conclusion, the conclusions on the applied problems of development and formation of the "dry" adhesives were made.

1. Influence of lamellae rigidity on the controlled fibrillar "dry" adhesion and effectiveness of its simulation

Studies of the local and integral "dry" adhesion of polyimide (PI) to the solid surface of one of the report's authors [1] showed that the "dry" adhesion sufficiently close to the theoretical models of Johnson—Kendall—Roberts (JKR) and Derjagin—Muller—Toporov (DMT), which took into account the intermolecular bonds (see table), becomes provided at the local contact of the probe of an atomic force microscope (AFM) coated with a thin layer of polyimide with a smooth surface of polyimide and monocrystalline silicon (look in table).

However, a sharp decrease in peel force with increasing of films' thickness, especially over $4...4,5 \mu m$, which prevented

The experiment	al and estimated	values of the	pull-off force
of the AFM probe	with a polyimide	e coating on so	olid surfaces [1]

The surface	The experimentally	Estimated values, nN	
The surjuce	nN	DKR Theory	DMT Theory
Unprocessed polyimide Polyimide processed in HF plasma	63 ± 6 71 ± 8	105 120	140 160
Silicon	<i>119</i> ± <i>12</i>	90	120

it from conformal fitting, was observed in assessing of the specific effort of peeling of the thin Pi-films from substrate's surfaces after bringing them into contact as a measure of the integrated "dry" adhesion (fig. 1).

In all cases, the lower values of integral "dry" adhesion at contacting of the PI film with a profiled surface with the substrates (with columnar projections square micrometer-sized) are observed as compared to non-profiled, which was likely caused by an even lower effective area of intermolecular contact in case of profiled surface of the PI film at all investigated thickness.

After detailed analysis of the "dry" adhesion of gecko toes it was also found [2-4], that the elasticity of the plates (lamellae) plays the most important role in ensuring of the controlled intermolecular contact of the villi tips with a solid surface, where the hairs with the villi at their ends are attached on the soles of gecko toes and which had the shape of micrometer cantilever beam (fig. 2, *a*). The elasticity of the lamellas facilitates the normal displacement of toes at their folding for surface traction and the safe contact of hairs and villi with it, providing the controlled adhesion force and friction force due to compaction, sheared and the required clamping force of hairs' tetrads to a solid surface.

Figs. 2, b-d schematically show a model of clamping with a slope of hairs' set through supporting cantilever beam of varying stiffness. For its experimental verification, the typical sliding tribological measurements of the same set of natural gecko hairs attached to a cantilever beam with different stiffness K_L were conducted, with clamping of the hairs at a predetermined value L_0 , determined by deformation of the beam and hairs' tilt. Upon application of a prior predetermined pressing force, the hairs' set was sheared with a speed of 60 m/s. Fig. 3 using the elastic model shown deformation of the set of hairs and a cantilever beam at the different stages of the experiment.

The experimental data were shown in fig. 4 (look at the figure on the 2-nd page of the cover). Positive F_n corresponded to adhesion at slippage of the hairs' set after a given clamping, and its negative value indicates a predominance of repulsive forces caused by the deformation of the spring and the slope of the hairs' set. It was evident that at a large stiffness of the spring ($K_L = 879$ N/m), the safe value of the prior clamping is not more than 9 µm, and at low stiffness ($K_L = 196$ N/m) it is greater than 23 µm (fig. 4). Recalculation of the F_n values on the dependence on the normal strain of the hairs' set ΔH_s (fig. 4, b) shown that the dependences are practically the same for all K_L . This confirms the assumption that the measured adhesion forces were determined only by the slope of the hair and do not depend on the stiffness of the spring. For the spring stiffness of 196 N/mm, which was most closely corresponds to the stiffness of the lamellas of the gecko's toes, the changes of the normal (adhesive) F_n component of a slip resistance force and a frictional force F_f were defined in time from the beginning of the application of force to the steady slip (fig. 5, look at the figure on the 2-nd page of the cover).

It can be seen, that the slip of the hairs' set was clearly divided into three stages. In the stage I (between I-IV), the normal force quickly (within 2 s, which corresponds to the displacement of the shear of about 120 µm) entered into the adhesive region $(F_n > 0)$ of the initial repulsion force due to the prior clamping, at somewhat less increasing of the frictional force. On the stage II (between IV-V), a constant ratio of the forces of friction and adhesion becomes reached (approximately equal to 20), which corresponded, in agreement with the model of villi separation given in Part I (fig. 4, b), to formation of angles of the hairs' trunks (the microscopic angle of their tension) from 63° to the values less than 30°. At further sliding, the number of villi with the same tension angle increases at decreasing of the angles of the hairs' trunks until the hairs do not come into the compressed state (until 18°), and the process did not go into to the Step III, in which the adhesion and friction forces reach their maximum values.

Thus, the lamellar structure of the skin of the geckos toes and its properties (hardness and elasticity) significantly contribute into the efficiency and reliability of attachment and separation of the hairs at while geckos movement. This spring-elastic type of the surface structures can become the basis of synthetic "dry" adhesives and devices based on them.

Fig. 6 (look at the figure on the 3-rd page of the cover) showed the microphotographs of polymer spring microstructures obtained from the polydimethylsiloxane (PDMS) by surface micromachining and the melt-filled polycarbonate nanopores formed from the high density polyethylene (HDPE) with the use of the laser ablation, that simulate the spring-elastic and hierarchical micro- and nanofibrillar adhesive systems [6-7].

In the system (fig. 6, *b*), the ends of the lamellas could vertically deviate by 200 μ m (the flexibility is about 91 μ m/mN), providing a conformal fit to the profiled surfaces and high bonding strength in shear (fig. 7).

2. The principles of creation and the effectiveness of the flexible reinforced polymeric composite materials with the effect of "dry" adhesion

The major disadvantages of the reversible "drv" adhesion in the elastic fibrillar multilayered structures in their simulation for creation of the efficient artificial adhesive systems and the devices based on them are caused, primarily, by the technological difficulties in formation of such systems, especially on large areas, and by the relatively low level of the adhesion properties. The adhesive tapes alternative to the "dry" adhesive systems based on viscoelastic adhesive layers do not possess the reversible adhesion effect and had low adhesive peel strength and high creep flow under load. To exclude the most of the disadvantages of the fibrillar "dry" adhesives and the adhesive tapes, the research team of the University of Massachusetts in Amherst (USA) proposed a simple way to develop "dry" adhesive pads using flexible reinforced polymeric composite materials (PCM) based on low tensile strong reinforcing system (tissue or tape) and a latticed polymer in the highelasticity state, which is combined with a reinforcement system and forms a thin pliable adhesive layer on the surface [8-13]. This method solved the problem of two mutually exclusive requirements to the reversible "dry" adhesive materials on a sufficiently large areas: high compliance in the direction normal to the substrate, and a minimal pliability in the direction of the load application.

The method was based on the assumption that the relationship between the parameters determining the stability of the reversible adhesive systems to the destruction can be determined from the energy balance established by Griffith in 1921 when analyzing the fracture of solids: when the critical applied load F_C was reached, the stored elastic deformation energy U_E , with the opposite sign and equal to the potential energy of the applied load, converted into the energy of formation of a unit of the surface area G_C . Wherein:

$$U_E \approx F_C^2 C$$
,

where $C = \partial \Delta / \partial F$ — the compliance of the system; Δ — the deformation under the force F, $G_C = \partial H_S / \partial A$, where A — the area of the formed surface. Then from the equation of the stored and consumed energy ($F_C^2 C = G_C A$) it was followed, that the critical force of the fracture resistance of the adhesive contact is determined by three main factors: the energy spent on the separation of the interface, the contact area and the compliance of the system:

$$F_C \approx \sqrt{G_C} \sqrt{\frac{A}{C}}$$

 G_C was parameter difficult to control, since for polymer systems it was determined by the nonspecific Van der Waals interaction. Therefore, the determining parameters were A and C, since to achieve high F_C it was necessary to provide the greatest value for A/C relation. This explained the problems in developing of the polymer "dry" adhesives: the material should be soft (flexible) to ensure full contact with the solid substrate, and should be hard to have low compliance. The fibrillar structure on a small area could provided increased A through multiple contact points (contact splitting) and reduced compliance C in the direction of applied force due to the fairly stiff hairs with the villi and their alignment under the action of shear stresses. However on the large areas, the implementation of the effects is difficult, therefore, it was impossible to obtain the effective fibrillar "dry" adhesive systems of the macroscale sizes. Only the use of anisotropically reinforced fabrics or the tapes of elastic PCMs could provided a high compliance in a direction perpendicular to the substrate surface, and accordingly, a high contact area and low compliance in the direction of application of the detachment force. The most easily it could be carried out for systems that were loaded by the shear forces. Fig. 8 shows two ways to get these adhesive pads: fabric impregnation in low viscosity prepolymer or rolling of the highly viscous prepolymer on the fabric.

In both cases, the prepolymer on the subsequent stages becomed converted by chemical reaction into an elastic polymer, in particular, into the silicone rubber (polydimethylsiloxane, PDMS) or elastic polyurethane (EPU). The resulting smooth contact surface provides good reversible adhesion of a pad to the smooth substrate across the surface due to the high compliance of the elastic polymer layer, easy peeling at the angle of $>0^{\circ}$ and a high load-bearing capacity due to the low compliance of a fabric at a tensile (fig. 9).

When using the pads with rigidly fixed to the lower edge by the plates, being a continuation of the pads, a sharp decrease in breakout force with increase of the deflection angle of the substrate from the plate were observed (fig. 10, *b*, purple line). In the case of the flexible securing of the loaded plate on the outside face in the center of the pad (fig. 10, *a*), a marked reduction in the sensitivity of the detachment force from the corner of her application was achieved (fig. 10, *b*, green curve) while maintaining a relatively small efforts of the lateral peeling of a pad from the substrate with rotating over the axis Z (figs. 10, *a* and 10, *b*, red curve).

By analogy with the geckos paws, where hair-villi pads, tendons and skeleton of toes play a decisive role in the "dry" adhesion, the elements of the proposed adhesive pads for hanging of loads were named by the same terms at patenting (fig. 11).

Conclusion

The experimental studies and the theoretical analysis of the multilevel hierarchical fibrillar structure of epithelium of geckos toes and its simulation, analysis of the interaction of fibrillar structures with a solid surface at arbitrary angles, revealing of a mechanism of controlled "dry" adhesion taking into account the stiffness of the lamellas as a spring fibrillar adhesive systems, the analysis of the feasibility of their manufacture and use have showed that the creation of efficient synthetic polymeric fibrillar adhesive systems and devices based on them compounded not only by the technological difficulties in formation of such systems on a relatively large areas and a relatively low level of the adhesion properties due to inability to perform the mutually exclusive requirements for reversible "dry" adhesives (high compliance in the direction normal to a substrate and a minimum compliance in a direction of application of load), but also by the difficulties in managing of their contact interaction with the solid surface in the steps of attaching and separation.

A simple way to create the "dry" adhesive pads based on strong reinforcement system, which is low deforming at tensile (fabric or tape), and a latticed polymer in a rubbery state, which forms a thin pliant adhesive layer on the surface, allows to solve the problem of conflicting requirements and to create the structures having high adhesive strength at shear.

However, from generalization of the obtained data, it follows that they all were obtained from the experiments, which were carried out on the smooth surface of the glass, which allowed to get close contact with the surface of the elastic layer of pads. In cases of the profiled or rough hard surfaces, to ensure the contact it was necessary to increase the thickness of the elastic layer, reduce its modulus of elasticity or provide the fibrillar micro- and nanostructure to the surface of the elastic layer that should be accompanied by a decrease in adhesion strength.

All the peel shear tests were performed at a short stresses with relatively high speed at room temperature. The lack of time-temperature and frequency dependences of the adhesion strength sharply reduced the value of the obtained data, since it is known that the behavior of elastic polymers with a sufficiently well-defined viscoelasticity is crucially determined by the ratio of the characteristic relaxation time as a function of temperature to the of time in the static state and in oscillation period at dynamic (alternating) loading. Moreover, such pads even with the loaded plate flexible fixed on the center have a very high sensitivity to the angle of loading. Obviously, with a smooth contact surface they must be very sensitive to contaminations.

References

1. **Grinkin E. A.** Formirovanie i svoystva regulyarnih poverhnostnih i poristih poliimidnih microstruktur dlya elementov mikrosistemnoy tehniki. Diss. ... na soiskatelya uchenoy stepeni kandidata tehnicheskih nauk. M.: MATI, 2011.

2. Peattie A. M., Majidi C., Corder A., Full R. J. Ancestrally high elastic modulus of gecko setal β -keratin. *Journal of The Royal Society Interface*. 2007, vol. 4, pp. 1071–1076.

3. Lee J., Bush B., Maboudian R., Fearing R. S. Gecko-Inspired Combined Lamellar and Nanofibrillar Array for Adhesionon Nonplanar Surface. *Langmuir Letter*. 2009, vol. 25 (21), pp. 12449–12453.

4. Kamperman M., Kroner E., del Campo A., McMeeking R. M., Arzt E. Functional Adhesive Surfaces with "Gecko" Effect: The Concept of Contact Splitting. *Advanced Engineering Materials.* 2010. Pp. 1–14. URL: http://www.aem-journal.com.

5. Autumn K. Properties, principles, and parameters of the gecko adhesive system. *Biological Adhesives* (ed. A. Smith and J. Callow). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2006, pp. 225–255.

6. **Tamelier J., Chary S., Turner K. L.** Vertical Anisotropic Micro-Fibers for a Gecko-Inspired Adhesive. *Langmuir.* 2012, vol. 28 (23), pp. 8746–8752.

7. Silva M. F., Tenreiro Machado J. A. New Technologies for Climbing Robots Adhesion to Surfaces. *Advances in Mobile Robotics*. 2008, pp. 1141–1145.

8. Bartlett M. D., Croll A. B., Crosby A. J. Designing Bio-Inspired Adhesives for Shear Loading: From Simple Structures to Complex Patterns. *Advanced Functional Materials*. 2012, vol. 22, pp. 4985–4992.

9. Bartlett M. D., Croll A. B., King D. R., Paret B. M., Irschick D. J., Crosby A. J. Looking Beyond Fibrillar Features to Scale Gecko-Like Adhesion. *Advanced Materials*. 2012, vol. 24, pp. 1078–1083.

10. Bartlett M. D., Croll A. B., King D. R., Crosby A. J. *High Capacity Easy Release Extended Use Adhesive Device*. Patent WIPO, WO 2012/078249 A2.

11. Crosby A. J., King D. R., Bartlett M. D., et al. Creating Gecko-Like Adhesives for "Real World" Surfaces. *Advanced Materials*. 2014. DOI: 10.1002/adma.201306259.

12. King D. R., Bartlett M. D., Gilman C. A., Irschick D. J., Crosby A. J. Surpassing the Adhesive Ability of the Gecko on "Real World" Surfaces. *Supporting Information for Advanced Materials*. DOI: 10.1002/adma.201306259.

13. **Bartlett M. D.** *Scaling Reversible Adhesion in Synthetic and Biological Systems.* A Dissertation Submitted for the PhD degree. University of Massachusetts. Amherst. 2013. 146 p.

УДК 621.3.049.77.002

А. Н. Качемцев, д-р физ.-мат. наук, нач. отдела, В. К. Киселев, канд. техн. наук, гл. науч. сотр., В. К. Смолин, ст. науч. сотр.,

ФГУП "ФНПЦ НИИ измерительных систем им. Ю. Е. Седакова", г. Нижний Новгород niiis@niiis.nnov.ru

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ ПАМЯТИ

Поступила в редакцию 22.01.2015

Развитие технологий создания объектов с нанометровыми размерами открывает много новых возможностей в создании современной электронной компонентной базы. Рассмотрены особенности технологических процессов создания элементов энергонезависимой памяти. Дан обзор материалов и основных методов их осаждения и размерной обработки для формирования элементов энергонезависимой памяти на различных физических принципах действия. Показано, что химическое осаждение из газовой фазы, физическое осаждение из газовой фазы и их модификации являются базовыми технологиями создания функциональных слоев элементов интегральных схем различного назначения. При создании ячеек современной энергонезависимой памяти используются методы атомно-слоевого осаждения и импульсного лазерного осаждения, которые хорошо совместимы с КМОП-процессами изготовления БИС и СБИС.

Однако цена производства и новизна технологии сдерживают выпуск и распространение микросхем памяти различного объема и принципа действия.

Ключевые слова: flash-память, память типа MRAM, FRAM, CRAM, ReRAM, сегнетоэлектрики, халькогениды, атомно-слоевое осаждение, лазерная абляция

Введение

Полупроводниковые запоминающие устройства разделяются на два принципиально различающихся класса: программно изменяемые (запоминающие устройства с произвольной выборкой, ЗУПВ) и неизменяемые (постоянные запоминающие устройства, ПЗУ). Постоянные запоминающие устройства предоставляют возможность постоянного (долговременного) хранения программ и данных, поскольку информация в ПЗУ сохраняется даже при выключении питания, т. е. является разновидностью энергонезависимой памяти.

Тенденция развития энергонезависимой памяти базируется на новых физических принципах и механизмах хранения информации и направлена на создание элементов, обладающих достоинствами всех видов — энергонезависимостью, малым временем доступа и произвольной адресацией. К таким устройствам энергонезависимой памяти относятся элементы, действие которых основано на:

- перемещении заряда в кристалле или молекуле вещества (сегнетоэлектрическая память FRAM или FeRAM);
- изменении электрического сопротивления ячейки в зависимости от изменения магнитного поля (магнито-резистивная память MRAM);
- изменении фазового состояния вещества и связанного с ним изменения электрических свойств (фазоинверсная память PRAM, CRAM или PCM);
- изменении электрического сопротивления ячейки в зависимости от изменения электрического поля (резистивная память ReRAM).

Предполагается также использование наномеханических переключателей (NRAM), имеющих два стабильных положения, и элементов памяти на спинтронных эффектах [1].

Современные и перспективные устройства энергонезависимой памяти обычно рассматривают в сравнении с характеристиками flash-памяти. В табл. 1 приведены сравнительные характеристики ячеек РСМ и ReRAM [2].

В настоящее время лидером на рынке энергонезависимых устройств является flash-память. Несмотря на известные недостатки flash-памяти, этот класс устройств имеет следующие тенденции развития:

- переход к технологиям с нормой порядка 100 нм, обусловленный необходимостью размещения больших объемов памяти в цифровых портативных устройствах и носителях информации;
- решение проблем масштабирования достигается применением новых диэлектрических материалов, использованием структур либо без плавающего затвора, либо с двумя затворами;
- повышение радиационной стойкости за счет снижения вероятности образования заряда на границе Si—SiO₂ путем целенаправленной имплантации примесей и высокотемпературного постимплантационного отжига.

Для микросхем технологии КМОП повышенной радиационной стойкости с технологической нормой 0,25 мкм, включая оперативную и энергонезависимую память, обеспечивается работоспособность при накопленной дозе не менее 200 крад (Si) (отдельные семейства микросхем до 1 Мрад (Si)); стойкость к заряженным ионам (тяжелым заряженным частицам, ТЗЧ) с энерги-

Таблица 1 Сравнительные характеристики некоторых видов энергонезависимой памяти

Параметры	FLASH	PCM	ReRAM
Чтение данных (для 1 ячейки), нс Запись данных (для 1 ячейки), нс Число циклов перезаписи Напряжение при записи, В	$50 \\ 1 \ 200 \ 000 \\ 10^5 \\ 1013$	2050 170 10 ⁸ 13	$ \begin{array}{r} 1050\\ 1050\\ 10^8\\ 1,53 \end{array} $

ей <120 МэВ·см²/мг; стойкость к нейтронному потоку до $1 \cdot 10^{13}$ нейтр./см² [3—14].

По сути, функциональные элементы ячеек памяти представляют собой двухполюсники типа резистора или конденсатора, межэлектродное пространство в которых заполнено пленочной композицией соответствующих материалов. Физические принципы работы и конструктивно-технологические варианты ячеек даны в обзорах [1, 16—23].

Материалы и методы нанесения пленочных композиций для формирования функциональных элементов ячеек памяти типа PCM, FRAM, MRAM и ReRAM

Халькогенидная ячейка памяти (PCM) работает на основе эффекта изменения фазы агрегатного состояния вещества. Конструктивно и технологически устройства на основе халькогенидных пленок (PCM) состава Ge—Sb—Te хорошо сочетаются с изготовлением существующих СБИС технологии КМОП и могут легко применяться во встроенных элементах памяти в логических устройствах типа микропроцессоров ($\mu - P$) за счет добавления всего нескольких (от 2 до 4) слоев и, соответственно, литографических операций; проектные нормы для PCM в настоящее время составляют 45...180 нм; не известно физических ограничений до ~5 нм [15, 24—28].

Для того чтобы PCM стал конкурентоспособным на рынке энергонезависимой памяти, необходимо решить несколько серьезных проблем. Основной проблемой является требование высокой плотности программируемого тока — более 10^7 A/cm^2 (для сравнения: у обычных транзисторов $10^5...10^6 \text{ A/cm}^2$) в активной фазе. Из-за этого активная область воздействия становится значительно меньше, чем у управляющего транзистора. Подвергаемый нагреву и склонный к произвольному фазовому переходу элемент памяти должен быть большего размера, поэтому стоимость технологического процесса выше по сравнению с flashпамятью.

Ниже перечислены проблемы, которые необходимо решить при создании РСМ с минимальными размерами элементов 5...20 нм:

- электромиграция меняет состав халькогенидного материала, создает пустоты в активном материале, что увеличивает вероятность отказов;
- плотноупакованные элементы в матрице памяти не способны обеспечить высокую плотность тока; перекрестные помехи под действием теплоты вызывают мягкий сброс и влияют на срок хранения данных при повышенной температуре;
- активный материал в расплавленном состоянии и ограниченном объеме вступает в реакцию с материалом диэлектрика и электрода, что вызы-

Таблица 2

Материалы и методы нанесения пленочных композиций для формирования элементов памяти

Тип элемента	Материалы функционального слоя	Методы формирования слоя	Материал контактов
FRAM PFRAM (FRAM с полимерным сегнетоэлектриком)	$Pb(Zr,Ti)O_{3,}$ (PbLa)TiO_3, Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , BaMgF ₄ , SrBi ₂ Ta ₂ O ₅ LaNb ₂ O ₇ , Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ , поливинилиденфторид (ПВДФ) политеофен дельта-поливинилиденфторид	ALD, PLD, CSD, золь-гель-процесс, LSCMD, ионно-плазменное распы- ление, ВЧ магнетронное распыле- ние, окисление металлических слоев	Pt, Ti
MRAM	Fe ₃ Si, CoFe, NiFe, YrMn, Ru, PtMn, Co, Fe ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO	Лазерная абляция (PLD), ионно- плазменное распыление	Al
РСМ	$ \begin{array}{l} \text{In}_{x}(\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30})_{1-x}, \text{Ag}_{x}\text{In}_{y}(\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30})_{1-x-y}, \\ \text{Ge}_{x}(\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30})_{1-x} + \text{Sb}; \text{Sb}_{x}\text{Se}_{1-x}, \text{In}_{2}\text{Se}_{3}, \\ \text{Ag-In-Sb-Te} (\text{AIST}), \text{Ge-Sb-Te}, \text{Al}_{50}\text{-Sb}_{50} \end{array} $	Термическое испарение, ионно- плазменное ВЧ распыление	Pt
ReRAM	$Ta_2O_5 - \sqrt{TaO_2 - x}$ композиты на основе TiO ₂ , VO _x , NiO, ZrO ₂ , ZnO, CuO _x , Hf _x Al ₁ - $_xO_y$, AlN, TiO ₂ ,SiO ₂ , BN, графен, полианилин, полиэтиленоксид, полиметилметакрилат	Ионно-плазменное ВЧ распыление, ВЧ магнетронное распыление, термическое испарение	Pt, TiN

вает утечку заряда или отрыв от материала с фазовым переходом при расширении.

В настоящее время среди перспективных материалов для PCM-ячеек можно выделить следующие группы халькогенидных сплавов:

- GST-составы (GST124, GST147, GST225), в которых кристаллизация определяется механизмом зародышеобразования в нанообъеме ячейки. Данные соединения уступают материалам из первых двух групп;
- составы Sb—Te, легированные различными металлами, прежде всего Ag и In: $In_x(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}$, $Ag_xIn_y(Sb_{70}Te_{30})_{1-x-y}$, $Ge_x(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}$ + Sb; в данных сплавах кристаллизация определяется движением в объеме границы кристаллизации;
- составы на основе Sb_xSe_{1-x}, In₂Se₃; по параметрам кристаллизации данные соединения уступают материалам из первых двух групп.

Для нанесения халькогенидных пленочных слоев используют в основном два метода нанесения: термическое испарение (например, пленку Ag—In—Sb—Te (AIST) осаждают при температуре испарителя 650 °С и температуре подложки 50 °С [29]). Модификация пленок в целях структуризации пленок или стабилизации осуществляется либо отжигом на воздухе в течение нескольких часов при температурах 150...2000 °С, либо легированием данных соединений примесями Bi, In, Sn, Ti [30].

В табл. 2 приведены материалы и методы нанесения пленочных композиций для формирования элементов памяти [29—32, 35—48].

Наибольшим арсеналом известных методов осаждения обладают сегнетоэлектрики. В 60-х годах прошлого века в качестве элементов запоминающего устройства исследовались конденсаторы,

образованные взаимоперпендикулярными системами пленочных проводников на обеих плоскостях тонкой пластины из сегнетоэлектрика [33]. Следующим интересным применением сегнетоэлектриков является создание планарных конденсаторов для управления сигналом СВЧ [34]. Пленочные структуры титаната бария получали либо прямым термическим испарением порошка, либо взрывным испарением, либо одновременным испарением Ва и Ті в атмосфере кислорода; пленки подвергались обработке на воздухе при температуре 1100 °С [35]. В работе [36] представлен метод, в котором Ba(Ti, Zn, Sn)O₃ толщиной 20...30 мкм наносили на подложку через трафарет методом шелкографии с последующими прокаткой пленки на вальцах и отжигом на воздухе в течение 20 мин при температуре 1400 °С. Пасту для вжигания изготавливали из частиц керамики ~1 мкм, а в качестве пластификатора использовали поливиниловый спирт.

Для формирования пленочных элементов из полимерных сегнетоэлектриков используется также метод Ленгмюра—Блотжетт [39].

Наиболее предпочтительные методы осаждения функциональных слоев

Наиболее интенсивно развиваются для создания элементов ячеек энергонезависимой памяти такие методы осаждения функциональных слоев, как атомно-слоевое осаждение (ACO, или ALD) метод, который относится к группе методов ХОГФ (химического осаждения из газовой фазы, или CVD), а также метод из группы ФОГФ (физическое осаждение из газовой фазы, или PVD) — импульсное лазерное парофазное осаждение (ИЛО

Толщины функциональных слоев ячейки MRAM				
Наименование слоя	Материал	Толщина, нм		
пературный барьер	Та	50		

Таблица 3

Температурный барьер	Та	50
Референсный слой	PtMn CoFe Ru CoFe	20 2,5 0,8 3,0
Буферный слой	Al ₂ O ₃	0,5
Слой хранения	CoFe NiFe YrMn	1,5 3,0 5,0
Температурный барьер	Al Ta	20 90

или PLD). Данные технологии получили статус наиболее предпочтительных направлений в области синтеза полупроводниковых соединений в пленках нанометровых толщин.

В табл. 3 приведены толщины функциональных слоев ячейки MRAM TSM [49], из которой следует, что методы нанесения должны контролируемо обеспечивать формирование пленок толщиной до нескольких атомных слоев. Качество формируемых структур при таких толщинах существенно зависит от шероховатости подложки и температуры термообработок, которые обусловливают рост размеров зерен и изменение их ориентации.

Атомно-слоевое осаждение (ACO, ALD)

Процессы ХОГФ используются для осаждения полупроводниковых, проводящих (металлы, силициды и нитриды металлов) и диэлектрических слоев. Возможности осаждения конкретных материалов зависят от процессов термодинамики, кинетики, наличия газообразных источников для реакции. Классификация ХОГФ-процессов представлена в работах [52—56]. Процессы ХОГФ можно классифицировать по способу подвода энергии, необходимой для проведения химической реакции, и по технологическим факторам при осаждении слоев (давление в рабочей камере, температура процесса, режим подачи реагентов и др.).

Среди методов ХОГФ наиболее интенсивно развиваются модифицированные процессы, такие как ПОС (пульсирующее осаждение слоев, или PDL), и, наконец, АСО. Сравнительный анализ методов АОС, ХОГФ и ФОГФ представлен в табл. 4 [53].

Атомно-слоевое осаждение базируется на последовательных химических реакциях между паром и твердым телом. Большинство реакций АСО используют два химических соединения (прекурсоры). В процессе АСО химические реакции разделены на несколько отдельных реакций, в которых материалы прекурсоров реагируют с поверхностью подложки последовательно. В результате свойства к самоограничению поверхностных реакций процесс АСО выращивания тонких пленок делает возможным управление осаждением на атомарном уровне. Удерживая в процессе осаждения прекурсоры отдельно, можно достичь контроля за процессом на уровне ~10⁻² нм за цикл. Для промышленного производства выпускаются установки атомно-слоевого осаждения Р400А, Р800, TFS 600 и др. компании Beneq (Финляндия); производителями оборудования являются также Oxford Instruments Plasma Technology (Великобритания), Mantis Deposition (Великобритания), Sentech Instruments GmbH (Германия), SVTA(США) [55].

Таблица 4

Критерий	ALD (AOC)	CVD (ΧΟΓΦ)	ΡVD (ΦΟΓΦ)
Диапазон толщин	<10 нм	>10 нм	>20 нм
Управление одно- родностью	На уровне 0,1 нм	На уровне 1 нм	На уровне 5 нм
Качество пленки	Превосходная стехиометрия, малое число пор, возможность управления механическими напряжениями	Превосходная стехиометрия, малое число пор, возможность управления механическими напряжениями	Ограниченная стехиометрия, большое число пор, ограничен- ная возможность управления механическими напряжениями
Конформность покрытия рельефа	100 % при аспектном соотноше- нии 60:1	100 % при аспектном соотноше- нии 10:1, но покрытие ступеньки не гарантируется	50 % при аспектном соотноше- нии 10:1
Чистота	Нет частиц из-за отсутствия реакций в газовой фазе	Частицы из-за газофазных реакций	Частицы из-за распыления
Требования к вакууму	Средние	Средние	Высокие
Применимость	Нет ограничений	Технология с нормой 9065 нм	Технология с нормой 100 нм

Сравнение различных технологий осаждения пленок из газовой фазы

Получение пленочных слоев методами ФОГФ

Методы ФОГФ разделяются прежде всего по критерию "способ генерации атомно-молекулярного состояния вещества" [56].

Принципиальное различие термического испарения и ионно-плазменного распыления заключается в том, что при генерировании атомно-молекулярного состояния в процессах термического испарения электрическая энергия источника преобразуется сначала в тепловую, а затем в механическую энергию частиц. При ионно-плазменном распылении происходит непосредственное преобразование электрической энергии в механическую, т. е. исключаются энергетические потери на преобразование.

Метод получения пленок ионно-плазменным распылением материалов обладает целым рядом достоинств. К ним относятся:

- возможность синтеза (при введении в газоразрядную плазму реакционно-способных газов) соединений, которые практически невозможно получить термическим испарением веществ в высоком вакууме;
- высокая адгезия пленок;
- сохранение стехиометрического состава при распылении многокомпонентных сплавов;
- высокий коэффициент использования распыляемого материала;
- однородность покрытия по толщине [57].

При распылении керамики основной проблемой является изготовление крупноформатных мишеней, что вызывает трудность нанесения больших по площади однородных пленок.

Импульсное лазерное осаждение

Среди методов термического испарения интерес вызывает лазерное парофазное осаждение (PLD — pulsed laser deposition) или импульсное лазерное осаждение ИЛО. ИЛО — процесс быстрого плавления и испарения материала твердотельной мишени сфокусированным лазерным излучением большой мощности ($P \sim 5 \cdot 10^8$ BT/см²) и с частотой следования импульсов от 10 до 100 Гц и конденсации разлетающихся частиц плазмы на подложке.

Пороговая плотность мощности (плотность мощности лазерного излучения, достаточной для начала испарения материала) составляет, как правило, ~10⁷ Вт/см². Повышение пороговой плотности мощности приводит к более интенсивному испарению мишени, а при достижении значений $\sim 10^8 ... 10^9$ Вт/см² — к плазмообразованию. Используемый в установке лазер YAG:Nd с длиной волны излучения 1,06 мкм и выходной энергией излучения E = 0,3 Дж позволяет эффективно испарять любые металлы, элементарные полупроводники (Si, Ge), а также (менее эффективно) керамические мишени некоторых диэлектриков (получены покрытия из Sb₂S₃, As₂S₃, SrTiO₃, BaTiO₃, GaAs, алмазоподобные покрытия с высокими характеристиками [58—62]). В табл. 5 представлены примеры применения PLD для формирования элементов [63].

Таблица 5

Материал	Пример применения
Оксид алюминия Al_2O_3	Микроэлектронные механизмы (MEMS), пассивирующие покрытия, изоляторы в микро- электронике, ион-диффузные барьеры, послойное изготовление магнитных головок и т.д.
Диоксид олова SnO ₂	Оптоэлектроника, газовые сенсоры, антистатические покрытия
Диоксид титана ТіО ₂	Фотокаталитические покрытия, фотоэлементы, антистатические покрытия
Оксиды ванадия V_2O_5 и VO_2	Каталитические слои, оптические переключатели, аккумуляторы
Оксид цинка ZnO	Полупроводниковые материалы, буферные слои в солнечных батареях, УФ фильтры
Нитрид титана TiN Нитрид тантала Ta ₃ N ₅	Электроды, диффузионные барьеры
Нанокомпозиты	АlTiO в качестве электроизолятора
Диоксид гафния HfO ₂ Диксид циркония ZrO ₂ Оксид тантала Ta ₂ O ₅ Алюминат лантана LaAlO ₃	Вещества с высокой диэлектрической проницаемостью
Иридий, платина, рутений,	Электроды
Комплексные материалы	SrTiO ₃ в качестве диэлектрика
Допированные монослои	Сульфид цинка (ZnS), допированный марганцем (Mn) для электролюминесцентных дисплеев
Смешанные оксиды	Ві _х Ті _у О ₂ в качестве ферроэлектрического слоя
Высокоточные многослойные системы	Чередующиеся слои различных оксидов

Примеры применения PLD в технологии микроэлектроники

Температура поверхности подложки оказывает большое влияние на плотность нуклеации (первая по времени наступления стадия фазового перехода, образование основного числа устойчиво растущих частиц новой, стабильной фазы). Как правило, плотность нуклеации уменьшается с повышением температуры подложки.

К преимуществам метода относятся:

- высокая скорость осаждения (>10¹⁵ атом \cdot см⁻² × с⁻¹);
- быстрый нагрев и охлаждение осаждаемого материала (до 10¹⁰ K · c⁻¹), обеспечивающие образование метастабильных фаз;
- непосредственная связь энергетических параметров излучения с кинетикой роста слоя;
- возможность конгруэнтного испарения много-компонентных мишеней;
- строгая дозировка подачи материала, в том числе многокомпонентного с высокой температурой испарения;
- агрегация в кластеры разного размера заряда и кинетической энергии (10...500 эВ), позволяющая проводить селекцию с помощью электрического поля для получения определенной структуры, осаждаемой пленки.

В [64] описан способ получения пленочных покрытий, заключающийся в лазерной абляции поверхности мишени при мощности лазерного излучения от 25 до 200 кВт/см². В качестве материала мишени используют металлы или их сплавы, оксиды металлов или смеси оксидов металлов. Покрытие получают при температуре подложки от 200 до 1200 °C; процесс формирования пленочного покрытия осуществляют в атмосфере инертного газа или азота, затем его подвергают отжигу. При воздействии лазерного излучения на металлические мишени испарение происходит без образования жидкой фазы (абляция), если поток мощности лазерного излучения $q > 10^9$ Вт/см² [65]. Несмотря на то что механизм поглощения лазерного излучения в полупроводниках иной, в ряде случаев испарение полупроводников подчиняется тем же закономерностям, что и испарение металлов. Для большинства полупроводников время ионизации не превышает 10 нс уже при $q = 10^9$ Вт/см². После ионизации испарение протекает так же, как и в случае металлической мишени.

При испарении мишени с более низким коэффициентом поглощения (оксиды различных веществ) механизм разрушения меняется и носит характер теплового взрыва. В результате в факеле присутствует большое число твердых и жидких микрочастиц. Коэффициент поглощения зависит от длины волны лазерного излучения, и, как правило, он растет с уменьшением последней. Значение коэффициента полезного использования материала мишени при лазерном напылении составляет 1...2 % и менее. В связи с этим выгодно проводить лазерное напыление с помощью эксимерных лазеров с частотой следования импульсов от 10 до 100 Гц [66, 67].

К недостаткам ИЛО относятся:

- малый геометрический размер зоны однородного напыления (трудность нанесения больших по площади однородных пленок);
- возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями расплава материала мишени при высоких скоростях осаждения;
- нерегулируемая скорость осаждения, низкая и непостоянная энергия осаждаемых частиц, так как абляционная плазма является существенно нестационарным и неравновесным объектом; соответствующее влияние на характеристики формируемых слоев.

Размерная обработка пленочных структур элементов памяти

Базовым процессом при размерной обработке функциональных слоев элементов памяти является плазмохимическое травление. Например, плазмохимическое травление платины при изготовлении электродов ячеек осуществляется с использованием маски из SiO₂ в атмосферах SF₆, Ar/CF₄, Ar/CF₄/Cl₂ [68].

Выбор газовой среды в этих процессах определяется, прежде всего, температурой образования летучих продуктов реакции и температурой подложки, при которой эти продукты не осаждаются на подложку и образуют пленку, препятствующую протеканию реакции, а также не нарушается целостность фоторезистивной маски. Тенденции развития и организации процессов литографической обработки в субмикронном диапазоне рассмотрены в работах [68—70].

При использовании методов химического осаждения из растворов алкоголятов сегнетоэлектрических пленок имеются возможности травления пленки. обработанной при температуре ниже температуры полного разложения соединения, в водошелочном проявителе фоторезиста, т. е. процесс образования рельефа осуществляется в момент проявления резиста [71]. Например, алкооксид олова из истинного раствора концентрацией 0,5 моль/л наносился методом центрофугирования при скорости 1500 об/мин, а затем сушился при температуре 120...130 °С в течение 20...30 мин; слой фоторезиста ФП-РН7 поверх слоя оловосодержащего соединения сушили при температуре не выше 110 °C; проявление резиста осуществляли в 0,6 %-ном растворе КОН [72].

В работе [73] показано, что халькогенидная пленка толщиной 100 нм, полученная термическим испарением в вакууме, может обрабатываться фотоиндуцированным травлением через металлическую маску излучением длиной волны 365...436 нм при плотности мощности излучения 0,3...0,6 Дж/см².

Заключение

Рассмотрены особенности технологических процессов создания элементов устройств энергонезависимой памяти. Показано, что ХОГФ, ФОГФ и их модификации остаются базовыми технологиями создания функциональных слоев элементов интегральных схем. Методы атомно-слоевого осаждения и импульсного лазерного осаждения, используемые при создании ячеек современной энергонезависимой памяти, совместимы с КМОПпроцессами изготовления БИС и СБИС.

Нанотехнологии предоставляют много новых возможностей в создании электронной компонентной базы. Не все принципы работы элементов памяти изучены, и для перехода на накопители следующего поколения необходимо убедить и производителей, и потребителей в их целесообразности и получаемых при этом выгодах. Цена производства и новизна технологии сдерживают выпуск и распространение микросхем памяти различного объема и принципа действия; в любом случае переход от широко распространной flash-памяти затянется на многие годы.

Список литературы

1. Смолин В. К., Качемцев А. Н., Киселев В. К. Физические принципы технологии элементов перспективной энергонезависимой памяти // Нано- и микросистемная техника, 2012. № 7. С. 19—25.

2. Мандау М. Супербыстрая память // Chip. 2012. № 7. С. 36—39.

3. Пахомов С. Флэш-память на любой вкус // Компьютер Пресс, 2004. № 11.

4. Рыбаков М. Память твердого тела. URL: www: hartnsoft/ru.

5. Тагиров Б. И. Flash-память. История, настоящее, будущее. URL: www: green.KSU.ru/cjntent/vrmnr3/секция 2/03.

6. Горбунов М. С., Долотов П. С., Шунков В. Е., Антонов А. А., Зебрев Г. И. Изучение возможности использования суб-100 нм технологий для космических аппаратов с длительными сроками активного функционирования // Матер. конф. "Элементная база отечественной радиоэлектроники", Нижний Новгород, 11—14 сентября 2013.

7. **Орликовский А. А., Лукичев В. Ф., Руденко К. В.** Критические элементы нанотранзисторов: физика, технология и материалы // Научно-практический межотраслевой журнал "Интеграл", июль—август 2010. № 4 (54). URL: www.portalnano.ru.

8. Денисенко В. В. Особенности субмикронных МОПтранзисторов // Chip News. 2002. № 7. С. 27—37.

9. Новый полевой транзистор с плавающим затвором — революция в области компьютерной памяти. URL: http:// www.dailytechinfo.org/.

10. **Ершова Н. Ю.** Микропроцессоры. Петрозаводск; Изд. ПетрГУ. 2002. 13 с. Деп. в ВИНИТИ 25.06.2002, № 1183-132002.

11. **Попович А.** Технология R25 против радиации: новые продукты на российском рынке электроники для космических аппаратов // Компоненты и технологии, 2009. № 12.

12. Liu S. T., Jenkins W. C., Hughes H. L. Total Dose Radiation Hard 0,35 pm SOI CMOS Technology // IEEE Trans. Nucl. Sci., 1998. V. 45, N. 6. P. 2442.

13. Мустафаев Г. А., Мустафаев А. Г. Радиационная стойкость КНИ МОП-транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения // Нано- и микросистемная техника, 2007. № 12. С. 47—49.

14. **Будущее** технологии энергонезависимой памяти. URL: http://nanogate.blogspot.ru/2012/07/pcm-3d-nand-reram.html.

15. **Смолин В. К.** Мемристоры — перспективная элементная база микро- и наноэлектроники // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 10. С. 27—30.

16. **Смолин В. К.** Применение пленок бинарных соединений металлов подгруппы титана в конструкциях резистивных элементов памяти // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 27—30.

17. **Вихарев Л.** Перспективные технологии производства памяти. Современное состояние // Компоненты и технологии. 2006. № 12. С. 66—73.

18. Валентинова М. Полупроводниковая энергонезависимая память. На перепутье // Электроника. Наука, технология, бизнес. 2003. № 5.

19. Зайцев И. Сравнение новых технологий энергонезависимой памяти // Компоненты и технологии. 2004. № 4.

20. **Вихарев Л.** Микросхемы энергонезависимой памяти: накануне революции // Компоненты и технологии. 2003. № 9.

21. **Зайцев И.** Что же с памятью FRAM стало? Компоненты и технологии, 2007. № 8. С. 60—64.

22. Воротилов К. А., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 30—42.

23. Огнев А. В., Самардак А. С. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы // Вестник ДВО РАН, 2006. № 4. С. 70-80.

24. Будущее компьютерной памяти: 5 революционных технологий. URL: rutracker.org/forum/viewtopic.php?t=2509700.

25. Волков А. В., Казанский Н. Л., Моисеев О. Ю. URL: www.computeroptics.smr.ru/KO/PDF/KO24/KO24214.pdf.

26. URL: www.ixbt.com/news/hard/index.shtml?02/86/10.

27. URL: www.dailytechinfo.org/.../5184-novyy-material-stanet-osnovoy-pamyati.

28. URL: 85.142.23.144/packages/request/40526CFI-7583-4D6D.../1.../5.pdf.

29. Козюхин С. А., Шерченков А. А. Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти // Вестник РГРТУ. Приложение. 2009. № 4. С. 81—87.

30. Богословский Н. А., Цэндин К. Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, Вып. 5. С. 577—608.

31. Мошников В. А., Спивак Ю. М. Наноматериалы специальной техники: учебно-методический комплекс. СПб.: СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2011. 268 с.

32. **Bardi J. S.** Сплав алюминия и сурьмы может стать основой для памяти будущего. URL: www.rlocman.ru/ news/new.html?di=149086.

33. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука, 1968. 184 с.

34. Вендик О. Г., Лоос Г. Д., Тер-Мартиросян Л. Т. Разработка планарных сегнетоэлектрических конденсаторов

для СВЧ-устройств // Радиотехника и электроника. 1972. Т. 17, Вып. 10. С. 2241—2244.

35. Цыкалов В. Г., Поплавко Ю. М. Пленочные сегнетоэлементы для управления СВЧ-сигналом // Диэлектрики и полупроводники. Межвузовский научный сборник. Киев: Вища школа, 1972. Вып. 3. С. 57—59.

36. **Фостер Н. Ф.** Пьезоэлектрические свойства и пьезосопротивление пленок // Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Советское радио, 1977. Т. 2. С. 400—432.

37. **Герштенберг** Д. Тонкопленочные конденсаторы. Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Т. 2. М.: Советское радио, 1977. С. 623—665.

38. Воротилов К. А., Сигов А. С., Романов А. А., Машевич П. Р. Формирование сегнетоэлектрических наноструктур для нового поколения устройств микро- и наноэлектроники // Наноматериалы и наноструктуры, 2010. Т. 1, № 1. С. 45–53.

39. Плаксеев А. А., Верховская К. А. Особенности диэлектрической релаксации сегнетоэлектрических наноразмерных пленок // Наноматериалы и наноструктуры, 2010. Т. 1. № 1. С. 22–24.

40. URL: htth://popnano/ru/news/show/3756.

41. Тумаркин А. В., Серетенков И. Т., Сахаров В. И. Исследование начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция методом рассеяния ионов средних энергий // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 12. С. 2397—2400.

42. Афанасьев В. П., Мосина Г. Н., Петров А. А., Пронин И. П. и др. Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком оксида свинца // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 11. С. 56—63.

43. Клето Г. И., Мартынюк Я. В., Савчук А. И. и др. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки для интегральных запоминающих элементов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2009. Т. 7, № 1. С. 65—71.

44. Солодуха А. М., Шрамчемко В. В., Ховив А. М., Логачева В. П. Диэлектрические свойства пленок цирконататитаната свинца, синтезированных окислением металлических слоев // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. Вып. 4. С. 719—722.

45. Асташенок А. В., Куприянова Г. С., Гойхман А. Ю., Зюбин А. Ю., Орлова А. Н. Магнитно-резонансные свойства тонкопленочных структур с Fe₃O₄/MgO // Вестник БФУ им. И. Канта, 2011. № 5. С. 60–68.

46. Зимин С. П., Горлачев Е. С., Амиров И. И., Дубов Г. А., Наумов В. В. и др. Особенности распыления в плазме поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со столбчатой структурой // Успехи прикладной химии. 2013. Т. 1. № 3. С. 380.

47. Гойхман А. Ю., Зенкевич А. В., Лебединский Ю. Ю. Способ формирования структуры магнитного туннельного перехода на основе наноразмерных структур металл—изолятор—металл и структура магнитного туннельного перехода на основе наноразмерных структур металл—изолятор металл (варианты). Патент РФ 2394304, опубл. 10.12.2011.

48. Гойхман А. Ю., Зенкевич А. В., Лебединский Ю. Ю. Способ формирования структур магнитных туннельных переходов для магниторезистивной магнитной памяти произвольного доступа и структура магнитного туннельного перехода для магниторезистивной магнитной памяти произвольного доступа (варианты). Патент РФ 2367057, опубл. 10.02.2011.

49. Магниторезистивная память TAS MRAM. URL: visualscience.ru/projects/.../thermally-assisted-switching-MRAM.

50. **Vogler P., Doe P.** Atomik layer deposition spicial report. Where's the Metal? // Solid State Technology, 2003. V. 46, N. 1. P. 35–40.

51. **Kern W.** Microelectronic Materials and Processes / Ed. R. A. Levy. Chemical vapour deposition. N. Y.: by Kluwer Academic Publishers, 1989. Ch. 5. P. 203–246.

52. Турцевич А. С., Ануфриев Л. П., Наливайко О. Ю. Процесс осаждения пленок нитрида кремния аммонолизом дихлорсилана в реакторе пониженного давления // Изв. Белорус. инж. акад, 2004. № 2. С. 106—109.

53. **Турцевич А. С.** Классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев // Доклады БГУИР. 2007. № 3 (19). С. 156—160.

54. URL: http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title.

55. URL: http://equip.eltech.com/2079-sistemy-atomnosloevogo-osazhdeniya-p400a-i.

56. **Броудей И., Мерей Дж.** Физические основы микротехнологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.

57. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

58. URL: http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title.

59. **Технология** напыления тонких пленок. URL: http:// www.russianelectronics.ru/skachivanie/49951/0/.

60. URL: http://sci-lib.com/tag_2842.html.

61. **Першин С. М., Леднев В. Н., Бункин А. Ф.** Лазерная абляция сплавов: физика селективного испарения компонентов // Тр. института общей физики им. А. М. Прохорова. 2011. Т. 67. С. 79–98.

62. Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Герке М. Н., Пркошев В. Г., Хорьков К. С. Формирование наноструктурированных тонкопленочных покрытий титана под воздействием фемтосекундного лазерного излучения в вакууме // Научные ведомости БелГУ. Серия "Математика. Физика". 2011. № 1. С. 113—117.

63. URL: www.beneq.com/sites/default/.../ALD%20Technology %20brochure_ru.

64. Каменев А. А., Маслов И. А., Мордкович В. З. Способ получения пленочных покрытий посредством лазерной абляции. Пат. РФ 2316612, опубл. 10.08.2008.

65. Афанасьев Ю. В., Крохин О. Н. Газодинамическая теория воздействия излучения лазера на конденсированные среды // Тр. ФИ АН СССР. 1970. Т. 52. С. 118—170.

66. Жерихин А. Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Сер. "Современные проблемы лазерной физики". М.: ВИНИТИ, 1990. 107 с.

67. Неволин В. Н., Фоминский В. Ю., Гнедовец А. Г., Романов Р. И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий. II. Моделирование разлета лазерного факела // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 1. С. 54—64.

68. Hoon K. S., Woo L. S., Jaehee H. et all. Characteristics of Platinum Films Etched with a SF₆ / Ar Plasma // Journal of the Korean Physical Society, February 2003. P. 196–199.

69. **Минеев М. Н., Смолин В. К., Чепель А. И.** Состояние и проблемы субмикронной литографии // Конверсия в машиностроении. 2004. № 4. С. 29—33.

70. **Смолин В. К.** Ключевые проблемы суб-100 нм литографии // Новые промышленные технологии, 2007. Вып. 2. С. 7—8.

71. Илькаев Р. Д., Кривоспицкий А. Д., Окацин А. А., Орликовский А. А., Семин Ю. Ф. Нестандартные методы формирования субмикронных структур в микроэлектронике // Микроэлектроника, 1996. Т. 25, № 5. С. 339.

72. Смолин В. К. Методы управления процессом обработки резистивных масок на основе позитивного фоторезиста // Новые промышленные технологии. 1999. Вып. 1—2. С. 18—25.

73. Данько В. А., Индутный И. З., Минько В. И., Шепелявый П. Е., Березнев О. В., Литвин О. С. Эффект фототравления в тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. Вып. 4. С. 520. A. N. Kachemtzev, D. Sc, Head of Department, V. K. Kiselyov, Ph. D., Chief Researcher, V. K. Smolin, Senior Researcher

Research Institute of Measuring Systems (NIIIS) named after Yu. Ye. Sedakov, Nizhny Novgorod, niiis@niiis.nnov.ru

Technological Principles for Production of Perspective Nonvolatile Memory

Development of the technologies for production of nanometer objects opens a lot of new opportunities for a modern electronic component base. The article is dedicated to the specific features of the technological process of the nonvolatile memory segments production, the materials and basic methods of their deposition and dimensional processing for production of nonvolatile memory segments based on various physical operation principles. It demonstrates that the gaseous phase of the chemical and physical deposition and their modifications is the basic technology for production of the functional layer of the integrated circuit segments for different purposes. Creation of the modern nonvolatile memory segments involves the methods of atomic layer and pulse laser deposition, which are well-compatible with CMOS-processes for manufacture of LSI and VLSI.

However, high production costs and novelty of the technology impede the production and distribution of the memory chips of different sizes and operation principles.

Keywords: flash-memory, MRAM, FRAM, CRAM, ReRAM memory types, segnetoelectrics, halkogenids, atomic-layer precipitation, laser ablation

Introduction

Semiconductor memory devices are divided into fundamentally distinct software changed (Random Access Memory, RAM) and unchangeable (Read Only Memory, ROM). ROM provides the possibility of permanent (long-term) storage of programs and data, because the information in them is retained even when the power is turned off, i.e., it is a kind of non-volatile memory. The development of non-volatile memory is based on new physical principles and mechanisms of information storage and it is aimed at creation of elements, which possess nonvolatility, short access time and random addressing. These devices include items, whose action is based on:

- flow of charge in the crystal or molecule of a substance (ferroelectric memory, FRAM or FeRAM);
- changes of the electrical resistance of a cell, depending on the magnetic field (magneto-resistive memory, MRAM);
- change of the phase state of a material and electrical properties associated with it (phase-inversion memory, PRAM, CRAM or PCM);
- change in the electrical resistance of a cell, depending on the electric field (resistive memory, ReRAM).

It is also expected the use of nanomechanical switches (NRAM), having two stable positions, and the memory elements on spintronic effects [1].

Modern non-volatile memory devices are usually considered as compared with the characteristics of the flashmemory. Table 1 compares the characteristics of PCM and ReRAM cells [2].

The market leader in the non-volatile devices is the flashmemory. Despite the known disadvantages, this class of devices has the development trends:

• transition on technologies with a technological norm of about 100 nm, caused by the need to allocate large

T-11-	1
Innie	1
1 11/11	

Characteristics of some types of non-volatile memory

Options	FLASH	РСМ	ReRAM
Reading data (for 1 cell), ns Data recording (for 1 cell), ns The number of rewriting cycles Voltage at rewriting, V	50 1 200 000 10 ⁵ 1013	$2050 \\ 170 \\ 10^8 \\ 13$	$ \begin{array}{c} 1050 \\ 1050 \\ 10^8 \\ 1,53 \end{array} $

amounts of memory in portable digital devices and storage media;

- scaling is achieved by the use of new dielectric materials, the use of the structures without the floating gate or with two gates;
- increase of the radiation resistance by reducing the probability of formation of charge at the Si—SiO₂ border by targeted implantation of impurities and high-temperature post-implantation annealing.

ICs by CMOS technology with increased radiation resistance with the 0,25 μ m technological standards, including random-access memory and non-volatile memory, maintain the operability at the accumulated dose of at least 200 kRad (Si) (some chipset families — up to 1 mRad (Si)); resistance to the charged ions (heavy charged particles, HCP) with the energy <120 MeV \cdot cm²/mg and to the neutron flux of up to $1 \cdot 10^{13}$ neutrons/cm² [3–14].

Functional elements of the memory cells represent the two-pole devices like a type or capacitor, which interelectrode space is filled by the film composition of the suitable materials. Operating principles, design and technology options of the cells are given in the surveys [1, 16-23].

Materials and methods for applying of the film compositions to form the functional elements of the memory cells of PCM, FRAM, MRAM and ReRAM type

Chalcogenide memory cell (PCM) operates on the basis of the effect of the phase change of the aggregate state of a matter. The devices on their base with the composition of Ge—Sb—Te constructively and technologically favorably compared with manufacture of the existing VLSI of CMOS technology and can be easily used in the embedded memory elements in the logical devices such as microprocessors ($\mu - P$) due to addition of a few (2 to 4) layers and, accordingly, lithographic operations; the design standards for PCM are 45...180 nm; there are no known physical constraints until ~5 nm [15, 24–28].

In order to a PCM can compete in the market of nonvolatile memory, it is necessary to solve several serious issues. The main issue is the requirement for a high-density of the programmable power — more than 10^7 A/cm^2 in the active phase (for conventional transistors it is $10^5...10^6 \text{ A/cm}^2$). Because of this, the active influence region becomes considerMaterials and methods of applying of the film compositions to form memory elements

Item Type	Materials of the functional layer	Methods of layer formation	Contacts material
FRAM PFRAM (FRAM with polymer ferroelectric)	$\begin{array}{l} Pb(Zr,Ti)O_3, (PbLa)TiO_3, Bi_4Ti_3O_{12}, BaMgF_4, SrBi_2Ta_2O_5\\ LaNb_2O_7\\ Ca_2Nb_3O_{10},\\ polyvinylidenfluoride (PVDF)\\ politeofen\\ delta polyvinylidenfluoride \end{array}$	ALD, PLD, CSD, sol-gel process, LSCMD, ion-plasma sputtering, RF magnetron sputtering, oxida- tion of the metal-crystal layers	Pt, Ti
MRAM	Fe ₃ Si, CoFe, NiFe, YrMn, Ru, PtMn, Co, Fe ₃ , O ₄ Al ₂ O ₃ ,SiO ₂ , MgO	laser ablation (PLD) ion-plasma spraying	Al
РСМ	$ \begin{array}{l} In_{x}(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}Ag_{x}In_{y}(Sb_{70}Te_{30})_{1-x-y}, \\ Ge_{x}(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}+Sb, \\ Sb_{x}Se_{1-x}, In_{2}Se_{3}, \\ Ag-In-Sb-Te (AIST), Ge-Sb-Te, Al_{50}-Sb_{50} \end{array} $	Thermal evaporation, ion-plasma RF sputtering	Pt
ReRAM	Ta ₂ O _{5 - x} /TaO _{2 - x} composites based on TiO ₂ , VO _x , NiO, ZrO ₂ , ZnO, CuO _x , Hf _x Al _{1 - x} O _y , AIN,TiO ₂ ,SiO ₂ , BN, grapheme, polyaniline, polyethylene oxide polymethyl methacrylate	ion-plasma RF sputtering, RF magnetron sputtering, Thermal evaporation	Pt, TiN

ably smaller than that of the control transistor. The heat-affected and prone to an arbitrary phase transition memory element should be larger, so the cost of the technological process is higher than for flash-memory. Below you will find the issues that need to be solved in creation of a PCM with a minimum size of the elements about 5...20 nm:

- electromigration changes the composition of the chalcogenide material, creates free space in the active material, which increases the probability of failure;
- closely packed elements in the memory array cannot provide a high current density; the cross-coupled interferences under the action of the heat cause a soft reset and affect the data storage period at an elevated temperature;
- the active material in the molten state and at the limited space reacts with the dielectric and electrode material, which causes charge leakage or detachment from the material with the phase change during expansion.

At the present time, the following groups of the chalcogenide alloys can be distinguished among the promising materials for PCM cells:

- GST compositions (GST124, GST147, GST225), where the crystallization is determined by the mechanism of nucleation in the nanovolume of a cell. Such compositions inferior to the material from the first two groups;
- Sb—Te compositions, doped with various metals, especially Ag and In: $In_x(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}$, $Ag_xIn_y(Sb_{70}Te_{30})_{1-x-y}$, $Ge_x(Sb_{70}Te_{30})_{1-x}$ + Sb; in these alloys, the crystallization is determined by the movement in the volume of the crystallization boundary;
- compositions based on $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$, In_2Se_3 ; by the parameters of crystallization these compounds are inferior to the materials of the first two groups.

Two methods are mainly used for application of the chalcogenide film layers: thermal evaporation (e.g., Ag–In–Sb–Te (AIST) film is deposited at a evaporator temperature of 650 °C and a substrate temperature of 50 °C [29]). The modification of the films for their structuring or stabilization is carried out by annealing in air for several hours at 150...2000 °C tor by doping of these compounds by impurities of Bi, In, Sn, Ti [30].

Table 2 shows the materials and the methods of applying of the film compositions to form memory elements [29-32, 35-48].

The ferroelectrics possess the largest toolkit of the known deposition methods. In the 60s of the last century, the capacitors formed by the interperpendicular systems of film conductors on both surfaces of the ferroelectric thin plate were studied as the elements of a memory [33]. Another promising application of the ferroelectrics is creation of the planar capacitors to control the super-high frequency signal [34]. The film structures of barium titanate were obtained either by direct thermal evaporation of powder or explosive evaporation. or simultaneous evaporation of Ba and Ti in an oxygen atmosphere; the films were treated in air at temperature of 1100 °C [35]. The work [36] presents a method, in which Ba films (Ti, Zn, Sn) O₃ with the thickness of 20...30 µm were deposited on the substrate by screen printing through a stencil with the subsequent rolling of the film on the rollers and annealing in air for 20 min at 1400 °C. Brazing paste was made of ceramic particles with the thickness of $\sim 1 \mu m$, and a polyvinyl alcohol was used as a plasticizer. The method of Langmuir-Blotzhett is also used to form the film elements of the polymer ferroelectrics [39].

The preferred methods of deposition of functional layers

Such techniques of the functional layers deposition as atomic layer deposition (ALD) - a method that belongs to the CVD group (chemical vapor deposition, CVD) – and the method of PVD group (physical vapor deposition or PVD) – pulsed laser vapor deposition (PLD) – are being most intensively developed to create non-volatile memory cells elements. These technologies obtained the status of the most preferred directions in the field of synthesis of the semiconductor compounds in the films of nanometer thickness.

Table 3 shows the thickness of the functional layers of the MRAM TSM cell [49], from which it follows that the appli-

	Table 3
Thickness of the functional lavers of MRAM cell	

Name of the layer	Material	Thickness, nm
Temperature barrier	Та	50
Reference layer	PtMn CoFe Ru CoFe	20 2,5 0,8 3,0
Buffer layer	Al ₂ O ₃	0,5
Storage layer	CoFe NiFe YrMn	1,5 3,0 5,0
Temperature barrier	Al Ta	20 90

cation methods should repeatable ensure the formation of films with the thickness to a few atomic layers. The quality of structures at such thicknesses depends on the roughness of the substrate and heat treatment, which cause grain growth and change in their orientation.

Atomic layer deposition (ALD)

CVD processes are used for deposition of the semiconductive, conductive (metals, silicides and nitrides of metals) and dielectric layers.

The deposition features of the specific materials depend on the processes of thermodynamics, kinetics, presence of the gaseous sources for reaction. Classification of CVD processes is presented in [52–56]. CVD processes may be classified according to the method of supplying of the energy required for a chemical reaction, and by the technological factors in the layers deposition (pressure in the working chamber, process temperature, reagents feeding mode and other).

Among CVD, the modified processes are being developed most intensively, such as pulsing layers deposition (PDL), and atomic layer deposition (ALD). The comparative analysis of ALD, CVD and PVD methods is presented in table 4 [53].

ALD is based on the consequential chemical reactions between the vapor and the solid body. The most of the reactions use two chemical compounds (precursors). In ALD, the chemical reactions are divided into several separate reactions, in which precursor materials sequentially react with the surface of a substrate. As a result of the self-limiting properties of surface reactions, the ALD process of thin films growing makes it possible to control the deposition at the atomic level. Holding the precursors separately during deposition process, it is possible to achieve a control over the process at the level of $\sim 10^{-2}$ nm per cycle. ALD installations P400A, P800, TFS 600 and others by Beneq Company (Finland) are available for organization of an industrial production. Such equipment is also manufactured by Oxford Instruments Plasma Technology, Mantis Deposition (United Kingdom), Sentech Instruments GmbH (Germany), SVTA (USA) [55].

Preparation of film layers by PVD methods

PVD methods are divided by the criterion "a method for generating of an atomic-molecular state of a matter" [56]. The principal difference of thermal evaporation and ion-plasma sputtering is that the electrical energy of a source in generating of the atomic-molecular state in the thermal evaporation processes is firstly converted into the thermal energy and then to the mechanical energy of particles.

At the ion-plasma spraying, a direct conversion of electrical energy into mechanical energy occurs, i.e., it excludes the conversion losses.

Obtaining of the films by ion-plasma spraying of material has several advantages. They include:

- possibility of synthesis when reactive gas compounds injected into the discharge plasma, which are virtually impossible to be obtained by materials thermal evaporation in a high vacuum;
- high adhesion of the films;
- maintaining a stoichiometric composition when sprayed multicomponent alloys;
- high utilization rate of the spray material; uniformity of coating thickness [57].

Table 4

Criterion	ALD	CVD	PVD
The range of thickness	<10 nm	>10 nm	>20 nm
Uniformity management	At the level of 0.1 nm	At the level of 1 nm	At the level of 5 nm
Quality of the film	Excellent stoichiometry, small number of pores, ability to control mechanical stresses	Excellent stoichiometry, small number of pores, ability to control mechanical stresses	Limited stoichiometry, large number of pores, limited ability to control mechanical stresses
Conformal relief coating	100 % with an aspect ratio of 60:1	100 % with an aspect ratio of 10:1, but coating of a step cannot be guaranteed	50 % with an aspect ratio of 10:1
Cleanliness	No particles due to absence of reactions in the gas phase	Particles due to gas phase reactions	Particles due spraying
Requirements for vacuum	Average	Average	High
Applicability	No limits	Technology with the norm of 9065 nm	Technology with the norm of 100 nm

Comparison of the different technologies of film deposition from the gas phase

The main problem in spraying of ceramic is production of the large-size targets, which causes difficulties in applying of large area homogeneous films.

Pulsed laser deposition

The method of laser vapor deposition (PLD – pulsed laser deposition) or pulsed laser deposition (PLD) attracts interest among the thermal evaporation methods. PLD is a rapid melting and evaporation of a solid target by a focused laser radiation of high power ($P \sim 5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$) with a pulse frequency of 10 to 100 Hz and condensation of the scattering plasma particles on the substrate. The threshold density of the laser power for starting of material evaporation is usually about $\sim 10^7$ W/cm². Its raising leads to a more intense evaporation of the target, and when it reaches $\sim 10^8 \dots 10^9 \text{ W/cm}^2$ it leads to plasma formation. Laser YAG:Nd with a wavelength of 1,06 μ m and the output energy of radiation E = 0,3 J allows effectively evaporate any metals, elementary semiconductors (Si, Ge), less effective - ceramic targets of some dielectrics (the coatings of Sb₂S₃, As₂S₃, SrTiO₃, BaTiO₃, GaAs were obtained, diamond-like coatings with high-performance capabilities [58-62]). Table 5 shows the examples of PLD for elements formation [63].

				Table	5
Examples of PLD	application	in	microelectronic	technology	

Material	Application example
Aluminum oxide Al ₂ O ₃	Microelectronics mechanisms (MEMS), passivation coatings, insulators in microelectronics, ion diffusion barriers, layer by layer manufacturing of magnetic heads, etc.
Tin dioxide SnO ₂	Optoelectronics, gas sensors, anti-static coatings
Titanium dioxide TiO ₂	Photocatalytic coatings, solar cells, anti-static coatings
Vanadium oxides V_2O_5 and VO_2	Catalyst layers, optical switches, batteries
Zinc oxide ZnO	Semiconductor materials, buffer layers in solar cells, UV filters
Titanium nitride TiN Tantalum nitride Ta_3N_5	Electrodes, diffusion barriers
Nanocomposites	AlTiO as electrical insulator
Hafnium dioxide HfO ₂ Zirconium dioxide ZrO ₂ Tantalum oxide Ta ₂ O ₅ Lanthanum aluminate LaAlO ₃	Substances with a high dielectric conductivity
Iridium, platinum, ruthenium	Electrodes
Complex materials	SrTiO ₃ as dielectric
Doped monolayers	Zinc sulphide (ZnS) doped with manganese (Mn) for electroluminescent displays
Mixed oxides	$Bi_x Ti_y O_z$ as ferroelectric layer
High-precision multi-layer systems	Alternating layers of different oxides

The temperature of the surface of the substrate has a great influence on the density of nucleation (the first stage of the phase transition, formation of a primary number of steadily growing particles of a new stable phase). Typically, the nucleation density decreases with increasing of the substrate temperature.

The advantages of the method include:

- high deposition rate (>10¹⁵ atoms \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹);
- rapid heating and cooling of the deposited material (up to $10^{10} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$), ensuring formation of the metastable phases;
- direct connection between the energy parameters of radiation and the kinetics of the layer growth;
- possibility of congruent evaporation of the multicomponent targets;
- strict dosage of a material, including multi-component with high evaporation temperature;
- aggregation into the clusters of different sizes of charge and kinetic energy (10...500 eV), which allows to select by means of an electric field to produce a certain structure of the deposited film.

[64] describes obtaining of film coatings, which consists in laser ablation of the target's surface with a radiation power of 25 to 200 kW/cm². The metals or alloys thereof, metal oxides or mixtures thereof are used as a target. The coating is obtained at a substrate's temperature of 200 to 1200 °C; formation of a film coating is performed inside the atmosphere of inert gas or nitrogen, and then it is subjected to annealing.

Under influence of the laser radiation on metallic targets, the evaporation takes place without formation of a liquid phase (ablation), if the stream of laser radiation $q > 10^9$ W/cm² [65].

Despite the fact that the mechanism of absorption of laser radiation in the semiconductors is different, in some cases the evaporation of the semiconductors subjects to the same laws as the evaporation of the metals. For the most of semiconductors, the ionization time does not exceed 10 ns even at $q = 10^9$ W/cm². After evaporation, the ionization flows same as in the case of a metal target.

In the evaporation of the target with a low absorption coefficient (oxides of substances), the fracture mechanism changes and takes the character of a thermal explosion, large number of solid and liquid microparticles present in a plume. The absorption coefficient dependents on the wavelength of the laser radiation, and generally increases with decrease of the latter. The capacity utilization of the target material at laser deposition usually is 1...2 % or less. In this connection, it is advantageous to carry out laser deposition using an excimer lasers with a pulse repetition rate of 10 to 100 Hz [66, 67].

The disadvantages of PLD are:

- small size of the zone of uniform deposition (difficulty of applying of a large areas of homogeneous films);
- possibility of contamination of the film by hard particles and target melt droplets at high deposition rates;
- unregulated deposition rate, low and unstable energy of deposited particles, since the ablation plasma is essentially non-stationary and non-equilibrium, accordingly affect-ing on the characteristics of the formed layers.

Dimensional processing of the film structures of the memory elements

Plasma etching is the basic process in handling of the dimensional processing of the functional layers of the memory elements. For example, such etching of platinum in manufacturing of the cells' electrodes is performed using the mask of SiO_2 inside the atmosphere of SF_6 , Ar/CF_4 , $Ar/CF_4/Cl_2$ [68].

Selection of the gaseous medium is primarily determined by the temperature of the volatile products formation and substrate's temperature at which they are not deposited on the substrate and form a film that prevents the reaction, as well as they are not violate the masking photoresist. The trends in the development and organization of the lithographic processing in the submicron range are considered in [68–70].

When using a chemical deposition from solutions of alcoholates of ferroelectric films in water-alkaline developer of photoresist, there are possible to etch the film treated below the temperature of complete decomposition of a compound, i.e. relief formation is carried out at the time of resist development [71]. For example, tin alcooxide from the true solution of 0,5 mol/1 was applied by centrifugation at the speed of 1500 rev/min, and then was dried at 120...130 °C for 20...30 min; the layer of FP-PR7 photoresist over the layer of tin-containing compound was dried at the temperature not higher than 110 °C; resist development was performed in 0,6 % solution of caustic potash [72].

In [73] it is shown that the chalcogenide film with the thickness of 100 nm, obtained by thermal evaporation in vacuum, can be treated by photo-induced etching through the metal mask by emission with the wavelength of 365...436 nm and density of radiation power of 0,3...0,6 J/cm².

Conclusion

The features of the technological processes for creation of elements of the nonvolatile memory devices were reviewed. It was shown that CVD, PVD and their modifications are the basic techniques of creating of functional layers of elements of integrated circuits. ALD and pulsed laser deposition methods are used in creation of modern non-volatile memory cells, compatible with CMOS manufacturing processes of LSI and VLSI.

The nanotechnologies provides new opportunities for creation of the electronic components. Not all the principles of memory elements' functioning are studied and it is necessary to convince the producers and consumers in their feasibility and obtained benefits for transfer to the next generation of storages. The price of production and the novelty of the technology suppress production and distribution of memory chips of various sizes and operation type; in any case, the transition from the widely spread flash-memory will be delayed for many years.

References

1. Smolin V. K., Kachemcev A. N., Kiselev V. K. Fizicheskie principy tehnologii 'elementov perspektivnoj 'energonezavisimoj pamyati. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2012, no. 7, pp. 19–25.

2. **Mandau M.** Superbystraya pamyat'. *Chip.* 2012, no. 7, pp. 36–39.

3. **Pahomov S.** Fl'esh-pamyat' na lyuboj vkus. *Komp'yuter Press.* 2004, no. 11.

4. **Rybakov M.** *Pamyat' tverdogo tela*. URL: www: hartnsoft/ru.

5. **Tagirov B. I.** *Flash-pamyat'. Istoriya, nastoyaschee, budu-schee.* URL: www: green.KSU.ru/cjntent/vrmnr3/sekciya 2/03.

6. Gorbunov M. S., Dolotov P. S., Shunkov V. E., Antonov A. A., Zebrev G. I. Izuchenie vozmozhnosti ispol'zovaniya sub-100 nm tehnologij dlya kosmicheskih apparatov s dlitel'nymi srokami aktivnogo funkcionirovaniya. Materialy konferencii "'*El*- ementnaya baza otechestvennoj radio'elektroniki", Nizhnij Novgorod, 11–14 sentyabrya 2013.

7. Orlikovskij A. A., Lukichev V. F., Rudenko K. V. Kriticheskie 'elementy nanotranzistorov: fizika, tehnologiya i nmterialy. *Nauchno-prakticheskij mezhotraslevoj zhurnal "Integral"*, iyul'—avgust 2010, no. 4 (54). URL: www.portalnano.ru.

8. Denisenko V. V. Osobennosti submikronnyh MOP-tranzistorov. *Chip News.* 2002, no. 7, pp. 27–37.

9. Novyj polevoj tranzistor s plavayuschim zatvorom – revolyuciya v oblasti komp'yuternoj pamyati. URL: http://www. dailytechinfo.org/.

10. Ershova N. Yu. Arhitektura mikroprocessorov. Petrozavodsk: PetrGU, 2002. 13 p. Dep. v VINITI 25.06.2002, № 1183-132002.

11. **Popovich A.** Tehnologiya R25 protiv radiacii: novye produkty na rossijskom rynke 'elektroniki dlya kosmicheskih apparatov. *Komponenty i tehnologii.* 2009, no. 12.

12. Liu S. T., Jenkins W. C., Hughes H. L. Total Dose Radiation Hard 0,35 pm SOI CMOS Technology. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1998, vol. 45, no. 6, pp. 2442.

13. **Mustafaev G. A., Mustafaev A. G.** Radiacionnaya stojkost' KNI MOP – tranzistorov k nakoplennoj doze ioniziruyuschego izlucheniya. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika.* 2007, no. 12, pp. 47–49.

14. **Buduschee** tehnologii 'energonezavisimoj pamyati. URL: http://nanogate.blogspot.ru/2012/07/pcm-3d-nand<http:// nanogate.blogspot.ru/2012/07/%20pcm-3d-nand>-reram.html.

15. **Smolin V. K.** Memristory – perspektivnaya 'elementnaya baza mikro- i nano 'elektroniki. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2012, no. 10, pp. 27–30.

16. **Smolin V. K.** Primenenie plenok binarnyh soedinenij metallov podgruppy titana v konstrakciyah rezistivnyh 'elementov pamyati. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2013, no. 8, pp. 27–30.

17. **Viharev L.** Perspektivnye tehnologii proizvodstva pamyati. Sovremennoe sostoyanie. *Komponenty i tehnologii*. 2006, no. 12, pp. 66–73.

18. Valentinova M. Poluprovodnikovaya 'energonezavisimaya pamyat'. Na pereput'e. '*Elektronika. Nauka, tehnologiya, biznes*, 2003, no. 5.

19. Zajcev I. Sravnenie novyh tehnologij 'energonezavisimoj pamyati. *Komponenty i tehnologii.* 2004, no. 4.

20. Viharev L. Mikroshemy 'energonezavisimoj pamyati: nakanune revolyucii. *Komponenty i tehnologii*. 2003, no. 9.

21. Zajcev I. Chto zhe s pamyat'yu FRAM stalo? *Komponenty i tehnologii.* 2007, no. 8, pp. 60–64.

22. Vorotilov K. A., Sigov A. S. Segneto'elektricheskie zapominayuschie ustrojstva: perspektivnye tehnologii i materialy. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2008, no. 10, pp. 30–42.

23. **Ognev A. V., Samardak A. S.** Spintronika: fizicheskie principy, ustrojstva, perspektivy. *Vestnik DVO RAN*, 2006, no. 4, pp. 70–80.

24. **Buduschee** komp'yuternoj pamyati: 5 revolyucionnyh tehnologij. URL: rutracker.org/forum/viewtopic.php?t=2509700.ý

25. Volkov A. V., Kazanskii N. L., Moiseev O. Yu. URL: www.computeroptics.smr.ru/KO/PDF/KO24/KO24214.pdfý.

26. URL: www.ixbt.com/news/hard/index.shtml?02/86/10.ý

27. URL: www.dailytechinfo.org/.../5184-novyy-materialstanet-osnovoy-pamyati.

28. URL: 85.142.23.144/packages/request/40526CFI-7583-4D6D.../ 1.../5.pdfý.

29. Kozyuhin S. A., Sherchenkov A. A. Perspektivy primeneniya hal'kogenidnyh splavov v 'elementah fazovoj pamyati. *Ryazan'. Prilozhenie k zhurnalu "Vestnik RGRTU"*, 2009, no. 4, pp. 81–87.

30. **Bogoslovskij N. A., C'endin K. D.** Fizika 'effektov pereklyucheniya i pamyati v hal'kogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikah. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2012, vol. 46, vol. 5, pp. 577–608.

31. Moshnikov V. A., Spivak Yu. M. Nanomaterialy special'noj tehniki: Uchebno-metodicheskij kompleks / SPb.: SPbG'ETU "L'ETI". 2011. 268 p. 32. **Bardi J. S.** *Splav alyuminiya i sur'my mozhet stat' osnovoj dlya pamyati buduschego.* URL: www.rlocman.ru/news/new. html?di=149086.

33. Smolenskij G. A., Krajnik N. N. Segneto 'elektriki i antisegneto 'elektriki. M.: Nauka, 1968. 84 p.

34. Vendik O. G., Looc G. D., Ter-Martirosyan L. T. Razrabotka planarnyh segneto'elektricheskih kondensatorov dlya SVCh ustrojstv. *Radiotehnika i 'elektronika*, 1972, vol. 17, vyp. 10, pp. 2241–2244.

35. **Cykalov V. G., Poplavko Yu. M.** Plenochnye segneto'elementy dlya upravleniya SVCh-signalom. *Di'elektriki i goluprovodniki*. Mezhvuzovskij nauchnyj sbornik. Kiev: Vischa shkola, 1972, vol. 3, pp. 57–59.

36. Foster N. F. P'ezo'elektricheskie svojstva i p'ezosoprotivlenie plenok. Tehnologiya tonkih plenok. Spravochnik. Pod red. L. Majssela, R. Gl'enga. M.: Sovetskoe radio, 1977, vol. 2, pp. 400-432.

37. **Gersntenberg D.** *Tonkoplenochnye kondensatory / Tehnologiya tonkih plenok.* Spravochnik. Pod red. L. Majssela, R. Gl'enga. M.: Sovetskoe radio, 1977, vol. 2, pp. 623–665.

38. Vorotilov K. A., Sigov A. S., Romanov A. A., Mashevich P. R. Formirovanie segneto'elektricheskih nanostruktur dlya novogo pokoleniya ustrojstv mikro- i nano'elektroniki. *Nanomaterialy i nanostruktury*. 2010, vol. 1, no. 1, pp. 45–53.

39. **Plakseev A. A., Verhovskaya K. A.** Osobennosti di'elektricheskoj relaksacii segneto'elektricheskih nanorazmernyh plenok. *Nanomaterialy i nanostruktury*. 2010, vol. 1, no. 1, pp. 22–24.

40. URL: http://popnano/ru/news/show/3756.

41. **Tumarkin A. V., Seretenkov I. T., Saharov V. I.** Issledovanie nachal'nyh stadij rosta segneto'elektricheskih plenok titanata bariya-stronciya metodom rasseyaniya ionov srednih 'energij. *Fizika tverdogo tela*, 2010. vol. 52, vyp. 12, pp. 2397–2400.

42. Afanas'ev V. P., Mosina G. N., Petrov A. A., Pronin I. P. i dr. Osobennosti povedeniya kondensatornyh struktur na osnoye plenok cirkonata-titanata svinca s izbytkom oksida svinca. *Pis'ma v ZhTF.* 2001, vol. 27, vyp. 11, pp. 56–63.

43. Kleto G. I., Martynyuk Ya. V., Savchuk A. I., Strebezhev V. N., Obedzinskij Yu. K. Nanorazmernye segneto'elektricheskie plenki dlya integral'nyh zapominayuschih 'elementov. *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii*. 2009, vol. 7, no. 1, pp. 65–71.

44. Soloduha A. M., Shramchemko V. V., Hoviv A. M., Logacheva V. P. Di'elektricheskie svojstva plenok cirkonata-titanata svinca, sintezirovannyh okisleniem metallicheskih sloev. *Fizika tverdogo tela*. 2007, vol. 49, vyp. 4, pp. 719–722.

45. Astashenok A. V., Kupriyanova G. S., Gojhman A. Yu., Zyubin A. Yu., Orlova A. N. Magnitno-rezonansnye svojstva tonkoplenochnyh struktur s Fe_3O_4/MgO . *Vestnik BFU im. I. Kanta*, 2011, no. 5, pp. 60–68.

46. Zimin S. P., Gorlachev E. S., Amirov I. I., Dubov G. A., Naumov V. V. i dr. Osobennosti raspyleniya v plazme polikristallicheskih plenok $Pb_{1-x}Sn_xTe$ so stolbchatoj strukturoj. *Uspehi prikladnoj himii.* 2013, vol. 1, no. 3, 380 p.

47. Gojhman A. Yu., Zenkevich A. V., Lebedinskij Yu. Yu. Sposob formirovaniya struktury magnitnogo tunnel'nogo perehoda na osnove nanorazmernyh struktur metall—izolyator—metall i struktura magnitnogo tunnel'nogo perehoda na osnove nanorazmernyh struktur metall—izolyator—metall (varianty). Patent RF 2394304, opubl. 10.12.2011.

48. Gojhman A. Yu., Zenkevich A. V., Lebedinskij Yu. Yu. Sposob formirovaniya struktur magnitnyh tunnel'nyh perehodov dlya magnitorezistivnoj magnitnoj pamyati proizvol'nogo dostupa i struktura magnitnogo tunnel'nogo perehoda dlya magnitorezistivnoj magnitnoj pamyati proizvol'nogo dostupa (varianty). Patent RF 2367057, opubl. 10.02.2011.

49. **Magnitorezistiynaya** *pamyat' TAS MRAM*. URL: visual-science.ru/projects/.../thermally-assisted-switching-MRAM.

50. **Vogler D., Doe P.** Atomik layer deposition special report. Where's the Metal? *Solid State Technology*. 2003, vol. 46, no. 1, pp. 35–40.

51. **Kern W.** *Microelectronic Materials and Processes.* Ed. R. A. Levy. Chemical vapour deposition. N. Y.: by Kluwer Academic Publishers, 1989. Ch. 5, pp. 203–246.

52. **Turcevich A. S., Anufriev L. P., Nalivajko O. Yu.** Process osazhdeniya plenok nitrida kremniya ammonolizom dihlorsilana v reaktore ponizhennogo davleniya. *Izv. Belorus. inzh. Akad.*, 2004, no. 2, pp. 106–109.

53. **Turcevich A. S.** Klassifikaciya processov himicheskogo osazhdeniya iz gazovoj fazy funkcional'nyh sloev. *Doklady BGUIR*. 2007, no. 3 (19), pp. 156–160.

54. URL: http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title.

55. URL: http://equip.eltech.com/2079-sistemy-atomno-sloevogo-osazhdeniya-p400a-i.

56. **Broudej I., Merej Dzh.** *Fizicheskie osnovy mikrotehnologii:* Per.s angl. M.: Mir, 1985. 496 p.

57. Danilin B. S., Syrchin V. K. Magnetronnye raspylitel'nye sistemy. M.: Radio i svyaz', 1982. 72 p.

58. URL: http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title.

59. **Tehnologiya** *napyleniya tonkih plenok*. URL: http://www.russianelectronics.ru/skachivanie/49951/0/.

60. URL: http://sci-lib.com/tag_2842.html.

61. Pershin S. M., Lednev V. N., Bunkin A. F. Lazernaya ablyaciya splavov: fizika selektivnogo ispareniya komponentov. *Trudy instituta obschej fiziki im. A. M. Prohorova.* 2011, vol. 67, pp. 79–98.

62. Abramov P. V., Arakelyan S. M., Gerke M. N., Prkoshev V. G., Hor'kov K. S. Formirovanie nanostrukturirovannyh tonkoplenochnyh pokrytij titana pod vozdejstviem femtosekundnogo lazernogo izlucheniya v vakuume. *Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya: Matematika. Fizika.* 2011, no. 11, pp. 113–117.

63. URL: www.beneq.com/sites/default/.../ALD%20 Technology%20brochure_ru.

64. Kamenev A. A., Maslov I. A., Mordkovich V. Z. Sposob polucheniya plenochnyh pokrytij posredstvom lazernoj ablyacii. Pat. RF 2316612, opubl. 10.08.2008.

65. **Afanas'ev Yu. V., Krohin O. N.** Gazodinamicheskaya teoriya vozdejstviya izlucheniya lazera na kondensirovannye sredy. *Trudy FI AN SSSR*. 1970, vol. 52, pp. 118–170.

66. **Zherihin A. N.** Lazernoe napylenie tonkih plenok. Itogi nauki i tehniki. Seriya: Sovremennye problemy lazernoj fiziki. M.: VINITI, 1990. 107 p.

67. Nevolin V. N., Fominskij V. Yu., Gnedovec A. G., Romanov R. I. Impul'snoe lazernoe osazhdenie nanostrukturirovannyh kompozitnyh pokrytij. II. Modelirovanie razleta lazernogo fakela. *Fizika i ximiya obrabotki materialov.* 2010, no. 1, pp. 54–64.

68. Hoon K. S., Woo L. S., Jachee H. et all. Characteristics of Platinum Films Etched with a SF_6 / Ar Plasma. *Journal of the Korean Physical Society*, February 2003, pp. 196–199.

69. **Mineev M. N., Smolin V. K., Chepel' A. I.** Sostoyanie i problemy submikronnoj litografii. *Konversiya v mashinostroenii.* 2004, no. 4, pp. 29–33.

70. **Smolin V. K.** Klyuchevye problemy sub-100 nm litografii. *Novye promyshlennye tehnologii*. 2007, vol. 2, pp. 7–8.

71. **Il'kaev R. D., Krivospickij A. D., Okshin A. A., Orlikovskij A. A., Semin Yu. F.** Nestandartnye metody formirova;iiya submikronnyh straktur v mikro'elektronike. *Mikro'elektronika*. 1996, vol. 25, no. 5, 339 p.

72. **Smolin V. K.** Metody upravleniya processom obrabotki rezistivnyh masok na osnove pozitivnogo fotorezista. *Novye pro-myshlennye tehnologii.* 1999, vol. 1–2, pp. 18–25.

73. Dan'ko V. A., Indutnyj I. Z., Min'ko V. I., Shepelyavyj P. E., Bereznev O. V., Litvin O. S. Effekt fototravleniya v tonkih sloyah hal'kogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikov. *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* 2012, vol. 46, vyp. 4, 520 p.

УДК 621.793:534.2

Т. Н. Танская^{1, 2}, науч. сотр., инженер, e-mail: tanskaya-89@mail.ru, **В. Н. Зима**¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: valerii_zima@mail.ru, **А. Г. Козлов**^{1, 2}, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., доц., e-mail: agk252@mail.ru ¹ Омский научно-исследовательский институт приборостроения ² Омский государственный университет им. Φ. М. Достоевского

ПЛЕНКИ МОЛИБДЕНА ДЛЯ БРЭГГОВСКОГО ОТРАЖАТЕЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ РЕЗОНАТОРОВ НА ОБЪЕМНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

Поступила в редакцию 03.02.2015

Исследованы тонкие пленки молибдена, полученные методом магнетронного распыления, которые предназначены для использования в качестве высокоимпедансных слоев Брэгговского отражателя в микроэлектронных резонаторах на объемных акустических волнах. Определено влияние технологических режимов магнетронного распыления на скорость осаждения пленок, их удельное электрическое сопротивление, морфологию поверхности и механические напряжения в пленках. Выбраны оптимальные технологические режимы магнетронного распыления, при которых получены минимальные значения удельного электрического сопротивления, шероховатости поверхности и механических напряжений в пленках молибдена.

Ключевые слова: пленки молибдена, удельное электрическое сопротивление, морфология поверхности, механические напряжения, микроэлектронный резонатор, Брэгговский отражатель, акустический импеданс

Введение

Вопросы получения и применения тонких пленок молибдена представляют большой интерес для дальнейшего развития ряда устройств микроэлектроники, микросистемной техники, оптоэлектроники и акустоэлектроники. Данные пленки обладают рядом уникальных свойств, таких как высокие прочность и температура плавления, хорошая химическая стабильность и достаточно высокая электропроводность. Это обеспечивает их широкое использование в микроэлектронике в качестве затворов МДП-транзисторов и пленочных проводников в интегральных схемах [1-3]; в оптоэлектронике в качестве контактов для солнечных элементов [4, 5]; в микросистемной технике в качестве высокотемпературных элементов в тепловых микросенсорах и актюаторах [6] и сверхпроводящих слоев в микрокалориметрах для детекторов излучения [7-9].

Одним из перспективных направлений применения тонких пленок молибдена является акустоэлектроника, в частности, разработка микроэлектронных устройств СВЧ диапазона, работающих на объемных акустических волнах (ОАВ). Для создания данных устройств (резонаторов, фильтров) [10] необходимы новые материалы с улучшенными характеристиками, обеспечивающие их эффективную работу. Одной из перспективных конструкций микроэлектронных резонаторов на ОАВ является конструкция резонатора с Брэгговским акустическим отражателем, который расположен между тонкопленочным акустоэлектрическим преобра-

зователем и подложкой. Брэгговский отражатель предназначен для акустической изоляции акустоэлектрического преобразователя от подложки и состоит из стопки чередующихся между собой четвертьволновых пленочных слоев (3-7 пар) с различными значениями акустических импедансов. Суммарное число слоев резонатора с Брэгговским отражателем составляет 10-16 слоев и зависит от значений акустических импедансов материалов, входящих в конструкцию Брэгговского отражателя. Полученная структура микроэлектронного резонатора имеет достаточно большую толщину, что усложняет технологию его получения и оказывает существенное влияние на параметры резонатора, его стабильность и надежность. Например, для резонансной частоты $f_0 = 3$ ГГц толщина всей структуры резонатора, включающей Брэгговский отражатель (пять пар слоев молибдена (Мо) и алюминия (Al)), пьезоэлектрическую пленку оксида цинка и два алюминиевых электрода, составляет более 6 мкм. При такой толщине в структуре резонатора возникают значительные механические напряжения, что может привести к ее отслаиванию от подложки. Поэтому в выборе материалов пленочных слоев резонатора важную роль играют упругие, механические и акустические свойства этих материалов.

В работах [11, 12] авторы отмечают перспективность применения пленок Мо в качестве высокоимпедансного слоя Брэгговского отражателя. Это объясняется тем, что пленки молибдена обладают рядом свойств, удовлетворяющих требованиям к высокоимпедансным слоям Брэгговского отражателя, таким как большой акустический импеданс $(Z_{ak} = 63, 1 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с/m}^3, [13])$; большая скорость распространения продольной акустической волны (6330 м/с); относительно низкое удельное электрическое сопротивление (около 0,05 мкОм · м); возможность получения пленок магнетронным распылением и технологическая совместимость со многими материалами, используемыми в CBЧ резонаторе.

Пленки Мо получают различными методами: магнетронным распылением на постоянном токе и ВЧ распылением [1, 4]; химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [5]; электронно-лучевым испарением [2, 3]; лазерной абляцией молибденовой мишени [14]. Метод магнетронного распыления позволяет получать пленки Мо с воспроизводимыми свойствами, легко контролировать толщину пленки в процессе напыления и не требует больших затрат. Однако в настоящее время имеется недостаточно сведений о влиянии технологических режимов магнетронного распыления на значение механических напряжений в пленках молибдена и шероховатость их поверхности. Эти параметры могут значительно влиять на характеристики как самого Брэгговского отражателя, так и акустоэлектрического преобразователя [12]. В частности, шероховатость поверхности пленок, используемых в Брэгговском отражателе, оказывает отрицательное влияние на характеристики микроэлектронного резонатора. В работе [12] показано, что при высоте неровностей поверхности пленки молибдена более 40 нм, тонкопленочный резонатор имеет низкую добротность. Уменьшение высоты неровностей до 13-14 нм обеспечивает хорошие частотные характеристики микроэлектронного резонатора.

Требования к шероховатости поверхности пленок Мо возрастают с увеличением рабочей частоты резонатора. Это связано с тем, что в тонкопленочном акустоэлектрическом преобразователе пленки молибдена используют и в качестве нижнего электрода. Наличие острых выступов на поверхности пленки Мо приводит к увеличению напряженности электрического поля в пьезоэлектрическом слое, что может вызвать электрический пробой тонкопленочного акустоэлектрического преобразователя. Имеющиеся данные показывают, что для резонаторов с Брэгговским отражателем необходимы пленки молибдена с минимальной шероховатостью поверхности и с минимальным значением удельного электрического сопротивления, которые отражают уровень дефектов и структурных несовершенств в пленках Мо. Кроме того, уменьшение удельного электрического сопротивления пленок молибдена способствует повышению добротности микроэлектронного резонатора.

Механические напряжения в тонких пленках молибдена также имеют важное значение при из-

готовлении Брэгговских отражателей. Учитывая, что температурные коэффициенты линейного расширения Мо и Al сильно различаются, механические напряжения могут вызвать микротрещины в пленочных слоях отражателя, которые нарушат условия распространения объемной акустической волны через эти слои. В предельном случае микротрещины могут привести к растрескиванию пленочных слоев вплоть до их отслаивания от подложки.

Исходя из изложенного выше, получение пленок молибдена с минимальными значениями удельного электрического сопротивления, механических напряжений и шероховатости поверхности является важной задачей при изготовлении микроэлектронных резонаторов на ОАВ с Брэгговским отражателем. В связи с этим цель данной работы исследование влияния технологических режимов магнетронного распыления на удельное электрическое сопротивление, механические напряжения и шероховатости поверхности пленок молибдена.

Методика эксперимента

Пленки молибдена получали методом магнетронного распыления молибденовой мишени на постоянном токе в среде аргона. Мишень с содержанием основного материала 99,99 % имела размеры $70 \times 160 \times 5$ мм. Аргон напускали в вакуумную камеру через игольчатый натекатель и его давление поддерживали постоянным с помощью дросселирующей заслонки. Перед напылением пленок вакуумную камеру откачивали диффузионным насосом до давления 6 · 10⁻⁴ Па. Подложки нагревали кварцевыми лампами КГ-220-1000. Температуру подложки контролировали хромель-копелевой (ХК) термопарой и автоматически поддерживали постоянной в процессе напыления с точностью ±5 °С. Пленки молибдена осаждали на ситалловые подложки СТ-50-1-05 с шероховатостью поверхности $R_{z} = 0.05$ мкм. Перед напылением пленок подложки очищали в растворах химических травителей. Для удаления загрязнений с поверхности мишени ее предварительно распыляли на заслонку в течение 3 мин. Молибденовые пленки формировали на неподвижных подложках, которые располагали над мишенью на расстоянии около 70 мм. Толщину и скорость напыления пленок контролировали резонансным методом. Точность регистрации частоты кварцевого резонатора составляла 0,1 %. После напыления пленки молибдена ее толщину измеряли интерференционным методом (микроинтерферометр МИИ-4). Поверхностное электрическое сопротивление пленок молибдена контролировали четырехзондовым методом, используя прибор для измерения удельного поверхностного сопротивления полупроводниковых материалов ИУС-3. Морфологию поверхности пленок Мо исследовали на атомно-силовом микроскопе (ACM) Solver Pro. Шероховатость поверхности на площади 5×5 мкм оценивали по значению среднего квадратичного отклонения высоты неровностей (S_q) поверхности пленок Мо [15], определяемому с помощью программного обеспечения ACM.

Внутренние механические напряжения рассчитывали по формуле Стоуни [16]:

$$\sigma = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\gamma_s)h_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s}\right),\tag{1}$$

где E_s — модуль Юнга подложки; h_s — толщина подложки; γ_s — коэффициент Пуассона подложки; h_f — толщина пленки; R_s — радиус кривизны подложки с пленкой. Радиус кривизны подложек измеряли на микроинтерферометре МИИ-4 до и после напыления пленок молибдена по методике, описанной в работе [17]. Для подложек из ситалла отношение $E_s/(1 - \gamma_s)$ составляло примерно 130 ГПа [18].

Внутренние механические напряжения в тонких пленках в основном состоят из двух компонент: собственных и термических. Собственные напряжения связаны с дефектами и с несовершенством структуры пленки. Термические напряжения σ_T возникают за счет разницы термических коэффициентов линейного расширения пленки α_f и подложки α_s и вызваны разницей температур подложки при нанесении пленки и при измерении механических напряжений. Термические напряжения рассчитывали по формуле [19]

$$\sigma_T = \frac{E_f}{1 - \gamma_f} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T, \qquad (2)$$

где E_f — модуль Юнга материала пленки; γ_f — коэффициент Пуассона материала пленки, ΔT разность температур подложки во время напыления и при измерении; α_s , α_f — коэффициенты линейного термического расширения ситалловой подложки и пленки молибдена соответственно. Для пленок молибдена отношение $E_f/(1 - \gamma_f) = 471$ ГПа [9, 20] и значение коэффициента $\alpha_f = 5, 4 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [21]. Для ситалловой подложки СТ-50-1 значение коэффициента $\alpha_s = 5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [18]. Поскольку $\alpha_f > \alpha_s$, то термические напряжения имеют растягивающий характер, и их значения при напылении пленки Мо в диапазоне температур подложки 393...623 К составляют 20...65 МПа.

Исследование зависимостей параметров пленок молибдена при магнетронном распылении от потока аргона, поступающего в вакуумную камеру, проводили с использованием следующего алгоритма. 1. Предварительно откачивали вакуумную камеру до давления $6 \cdot 10^{-4}$ Па и с помощью дросселирующей заслонки устанавливали определенное значение сечения трубопровода (угол открытия заслонки) между вакуумной камерой и диффузионным насосом.

2. Устанавливали начальное давление аргона $(1,33...10,67) \cdot 10^{-2}$ Па в вакуумной камере с помощью регулируемого натекателя.

3. Уменьшая угол открытия дросселирующей заслонки, устанавливали в вакуумной камере давление аргона, соответствующее давлению аргона в процессе напыления пленок молибдена, значение которого составляло 0,266 Па.

При использовании данного алгоритма значение потока аргона при напылении определяется значением начального давления аргона в вакуумной камере и значением сечения дросселирующей заслонки, при котором давление аргона в камере равно давлению в процессе напыления. Используя теорию эквивалентных цепей, значение потока аргона в вакуумной камере в процессе напыления можно определить следующим образом:

$$Q_{ev} = \alpha \frac{P_v^{ev}}{Z_g^{beg}},\tag{3}$$

где Q_{ev} — поток аргона в вакуумной камере в процессе напыления;

$$\alpha = \frac{(1-\beta)}{(\gamma-1)}; \tag{4}$$

$$\beta = \frac{P_v^{beg}}{P_v^{ev}};\tag{5}$$

$$\gamma = \frac{Z_g^{ev}}{Z_g^{beg}};\tag{6}$$

 P_v^{beg} , P_v^{ev} — давление аргона в вакуумной камере при начальной установке потока аргона и в процессе, напыления соответственно;

 Z_g^{beg} , Z_g^{ev} — сопротивление дросселирующей заслонки потоку аргона при начальной установке потока аргона и в процессе напыления соответственно.

Таким образом, при исследовании зависимостей свойств пленок молибдена от значения потока аргона в процессе магнетронного распыления достаточно исследовать зависимость этих свойств от коэффициента α . Остальные параметры в выражении (3) являются постоянными в процессе исследования.

Электрические характеристики микроэлектронных резонаторов с Брэгговским отражателем изме-



Рис. 1. Зависимость скорости осаждения пленок молибдена от технологических режимов магнетронного напыления: a — удельной мощности, подаваемой на мишень ($P_0 = 0,27 \text{ Па}; \alpha = 0,13; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$); b — рабочего давления аргона в вакуумной камере ($W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2; \alpha = 0,13; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}$); c — коэффициента α , характеризующего значение потока аргона, поступающего в вакуумную камеру ($P_0 = 0,27 \text{ Па}; W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$)

Fig. 1. Dependence of the speed of deposition of the molybdenum films on the modes of the magnetron deposition: a – specific power submitted to a target ($P_0 = 0.27 Pa$; $\alpha = 0.13$; $T_s = 473 K$; $h_f = 0.5 \cdot 10^{-6} m$); b – working pressure of argon in the vacuum chamber ($W_0 = 8.5 \cdot 10^4 W/m^2$; $\alpha = 0.13$; $T_s = 473 K$; $h_f = 0.45 \cdot 10^{-6} m$); c – coefficient α , characterizing the value of a flow of argon coming into the vacuum chamber ($P_0 = 0.27 Pa$; $W_0 = 8.5 \cdot 10^4 W/m^2$; $T_s = 473 K$; $h_f = 0.5 \cdot 10^{-6} m$)

ряли с помощью векторного анализатора цепей E5071C фирмы *Agilent Technologies*. Поперечное сечение микроэлектронного резонатора с Брэгговским отражателем исследовали на растровом электронном микроскопе MIRA TESCAN.

Результаты исследований и их обсуждение

Свойства пленок Мо зависят от таких технологических параметров магнетронного распыления, как рабочее давление аргона в вакуумной камере (P_0) , удельная мощность на мишени (W_0) , температура подложки при напылении (T_s) и поток аргона, поступающий в вакуумную камеру, значение которого определяется значением коэффициента α. Необходимо также учитывать и толщину пленок молибдена h_f как топологический параметр, поскольку толщина слоев в Брэгговском отражателе зависит от рабочей частоты микроэлектронного резонатора. Так, например, для резонансной частоты $f_0 = 3$ ГГц толщина пленки молибдена составляет $h_f = 0,525$ мкм, а для $f_0 = 4$ ГГц — толщина пленки $h_f = 0,394$ мкм. В данной работе приведены результаты измерений зависимости скорости осаждения v_d, удельного электрического сопротивления ρ_ν, механических напряжений σ и среднего квадратичного отклонения высоты неровностей поверхности пленок молибдена S_a, характеризующей их шероховатость поверхности от технологических режимов магнетронного распыления и толщины пленки Мо.

Скорость осаждения является важной характеристикой процесса магнетронного напыления пленок молибдена. От ее значения зависят структура пленки, физико-химические свойства и технологическое время изготовления резонатора в целом. На рис. 1 представлены зависимости скорости осаждения пленок молибдена от удельной мощности, подаваемой на мишень, рабочего давления аргона и его потока, поступающего в вакуумную камеру. Из полученных результатов видно, что наибольшее влияние на скорость осаждения пленок Мо оказывает удельная мощность (рис. 1, *a*), так как скорость осаждения напрямую зависит от значения удельной мощности, подаваемой на мишень. Увеличение удельной мощности ($W_0 > 7$ Вт/см²) приводит к тому, что скорость осаждения пленок Мо отклоняется от линейного закона в сторону уменьшения.

При изменении рабочего давления аргона в вакуумной камере наблюдается незначительное изменение (не более 7 %) скорости осаждения пленок Мо (рис. 1, b). Полученный характер зависимостей скорости осаждения пленки Мо от удельной мощности, подаваемой на мишень, и рабочего давления в вакуумной камере, согласуется с характером зависимостей, полученных в работе [22].

Поток аргона, поступающий в вакуумную камеру, влияет на скорость осаждения пленок следующим образом (рис. 1, *c*). Увеличение значений коэффициента α в диапазоне 0,1...0,15 приводит к увеличению скорости осаждения по линейному закону, в то время как при значениях коэффициента $\alpha < 0,1$ скорость осаждения пленок молибдена изменяется незначительно. В целом увеличение потока аргона, поступающего в вакуумную камеру, в 4 раза приводит к увеличению скорости осаждения пленок на 0,6 нм/с.

Важным свойством, определяющим качество полученной пленки молибдена, является ее удельное электрическое сопротивление ру. Чем меньше его значение, тем качественнее пленка молибдена. На рис. 2 представлены зависимости удельного электрического сопротивления пленок молибдена от технологических режимов магнетронного распыления. Изменение рабочего давления аргона в 2 раза (от 0,2 до 0,4 Па), приводит к увеличению удельного электрического сопротивления пленок Мо в 5 раз. Минимальные значения удельного электрического сопротивления (16...20 мкОм · см) имеют пленки молибдена, сформированные при давлении аргона в вакуумной камере 0,23...0,3 Па (рис. 2, *a*). Увеличение удельной мощности, подаваемой на мишень, приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления по линейному закону и минимальные значения удельного электрического сопротивления составляют примерно 16 мкОм · см при значении удельной мощности $W_0 = 12,5 \text{ Br/cm}^2$ (рис. 2, *b*). При изменении потока аргона, поступающего в вакуумную камеру (изменение коэффициента α от 0,03 до 0,11), практически не наблюдается изменений удельного электрического сопротивления, а в диапазоне значений коэффициента α 0,11...0,17 происходит уменьшение удельного электрического сопротивления пленок Мо до минимального значения,

равного примерно 19 мкОм · см (рис. 2, c). Температура подложки T_s является технологическим параметром, который определяет микроструктуру и физические свойства напыляемых пленок. Увеличение температуры подложки в 1,5 раза приводит к увеличению удельного электрического сопротивления пленок молибдена в 7 раз (рис. 2, d). Минимальные значения удельного электрического сопротивления (16...20 мкОм · см) наблюдаются в пленках Мо, сформированных при низких температурах подложки — 390...480 К. Полученные зависимости удельного электрического сопротивления пленок от рабочего давления аргона и удельной мощности, подаваемой на мишень, согласуются с результатами, приведенными в работах [23, 24].

Другим важным свойством пленок молибдена являются механические напряжения. Характер и значение механических напряжений пленок Мо определяют структуру пленки и надежность микроэлектронного резонатора. На рис. 3 представлены зависимости изменения механических напряжений в пленках молибдена от технологических режимов магнетронного распыления. Увеличение давления аргона в вакуумной камере приводит к росту сжимающих напряжений (рис. 3, *a*). Это может быть связано с внедрением атомов аргона в растущую пленку. При этом кристаллическая решетка в пленке деформируется в сторону увеличения межплоскостных расстояний. Пленка расширяется, что характерно для сжимающего характе-



Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления пленок молибдена от технологических режимов магнетронного распыления: a — рабочего давления аргона в вакуумной камере ($W_0 = 8,5 \cdot 10^4$ Br/m²; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473$ K; $h_f = 0,45 \cdot 10^{-6}$ м); b — удельной мощности, подаваемой на мишень ($P_0 = 0,27$ Па; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473$ K; $h_f = 0,5 \cdot 10^{-6}$ м); c — коэффициента α , характеризующего значение потока аргона, поступающего в вакуумную камеру ($P_0 = 0,27$ Па; $W_0 = 8,5 \cdot 10^4$ Br/m²; $T_s = 473$ K; $h_f = 0,5 \cdot 10^{-6}$ м); d — температуры подложки ($P_0 = 0,27$ Па; $W_0 = 8,5 \cdot 10^4$ Br/m²; $\alpha = 0,13$; $h_f = 0,47 \cdot 10^{-6}$ м)

Fig. 2. Dependence of the electrical resistivity of the molybdenum films on the technological modes of the magnetron deposition: a — working pressure of argon in the vacuum chamber $(W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \ W/m^2; \alpha = 0,13; T_s = 473 \ K; h_f = 0,45 \cdot 10^{-6} \ m); b$ — specific power submitted to a target $(P_0 = 0,27 \ Pa; \alpha = 0,13; T_s = 473 \ K; h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} \ m); c$ — coefficient α , characterizing the value of a flow of the argon coming into the vacuum chamber $(P_0 = 0,27 \ Pa; \omega = 0,5 \cdot 10^{-6} \ m); d$ — substrate temperatures $(P_0 = 0,27 \ Pa; W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \ W/m^2; \alpha = 0,13; h_f = 0,47 \cdot 10^{-6} \ m)$



Рис. 3. Зависимость механических напряжений в пленках молибдена от технологических режимов магнетронного распыления: a — рабочего давления аргона в вакуумной камере $(W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ Br/m}^2; \alpha = 0, 13; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0, 45 \cdot 10^{-6} \text{ м}); b$ — удельной мощности, подаваемой на мишень $(P_0 = 0, 27 \text{ Па}; \alpha = 0, 13; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}); c$ — коэффициента α , характеризующего значение потока аргона, поступающего в вакуумную камеру $(P_0 = 0, 27 \text{ Пa}; W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ Br/m}^2; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}); d$ — температуры подложки $(P_0 = 0, 27 \text{ Пa}; W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ Br/m}^2; \alpha = 0, 13; h_f = 0, 47 \cdot 10^{-6} \text{ м})$ Fig. 3. Dependence of the mechanical stresses in the molybdenum films on the technological modes of the magnetron deposition: a — working pressure of argon in the vacuum chamber $(W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2; \alpha = 0, 13; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}); c$ — соеfficient α , characterizing the value of a flow of the argon coming into the vacuum chamber $(P_0 = 0, 27 \text{ Pa}; \alpha = 0, 13; T_s = 473 \text{ K}; h_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}); c$ — соеfficient α , $characterizing the value of a flow of the argon coming into the vacuum chamber <math>(P_0 = 0, 27 \text{ Pa}; W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2; \alpha = 0, 13; \text{ H}_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}); c$ — coefficient α , $characterizing the value of a flow of the argon coming into the vacuum chamber (P_0 = 0, 27 \text{ Pa}; W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2; \alpha = 0, 13; \text{ H}_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}); d$ — substrate temperatures $(P_0 = 0, 27 \text{ Pa}; W_0 = 8, 5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2; \alpha = 0, 13; \text{ H}_f = 0, 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}); d$

ра напряжения. Вместе с ростом давления аргона уменьшается и длина свободного пробега распыленных атомов молибдена. В исследуемом диапазоне давлений аргона длина свободного пробега распыленных атомов Мо уменьшается примерно в 2 раза. Это способствует поступлению их на подложку под различными углами и тем самым появляется возможность роста всех граней кристаллической решетки.

Как было показано ранее, от значения удельной мощности, подаваемой на мишень, зависит скорость напыления, а следовательно, и структура напыляемой пленки. Влияние удельной мощности, подаваемой на мишень, на поведение механических напряжений в пленках молибдена представлено на рис. 3, b. С увеличением удельной мощности возрастает количество распыленных атомов и их поступление на подложку. В результате этого увеличивается число зародышей на подложке, которые разрастаясь, образуют мелкокристаллическую структуру. Увеличение механических напряжений с увеличением удельной мощности может быть связано с ростом количества границ между зернами и, как следствие, с увеличением деформации кристаллической решетки.

Зависимость механических напряжений в пленках молибдена от потока аргона при их получении представлена на рис. 3, c. Во всей области значений коэффициента α механические напряжения имеют сжимающий характер и возрастают с ростом потока аргона, поступающего в вакуумную камеру.

Влияние температуры подложки при напылении на значения механических напряжений в пленках Мо представлено на рис. 3, d. C ростом температуры подложки механические напряжения незначительно уменьшаются и имеют минимальное значение, равное -0,8 ГПа при значениях температуры подложки $T_{\rm s} = 450...460$ К. При дальнейшем повышении температуры подложки сжимающие механические напряжения увеличиваются до -1,9 ГПа при температуре подложки $T_s = 570...580$ К. Такое поведение механических напряжений может быть связано с форми-

рованием колонной структуры пленок Мо и увеличением ее плотности [1, 25]. Необходимо также отметить, что в пленках Мо значение термических напряжений (20...65 МПа) на два порядка меньше внутренних напряжений (0,5...1,9 ГПа). Поэтому следует ожидать, что термические напряжения не вносят существенный вклад во внутренние механические напряжения для пленок Мо на ситалловых подложках. Таким образом, внутренние механические напряжения пленок Мо в большей степени характеризуются собственными механическими напряжениями.

Шероховатость поверхности пленок Мо, как и механические напряжения, является важным пара-

метром при создании тонкопленочных микроэлектронных резонаторов. Изменение среднего квадратичного отклонения высоты неровностей поверхности пленок Мо, характеризующих шероховатость их поверхности, в зависимости от технологических режимов магнетронного напыления представлено на рис. 4. При малых значениях рабочего давления аргона в вакуумной камере (0,266 Па) среднее квадратичное отклонение высоты неровностей поверхности пленок Мо не превышало 10 нм (рис. 4, а). С повышением рабочего давления аргона до 0,32 Па среднее квадратичное отклонение высоты неровностей поверхности пленок уменьшается в несколько раз и составляет около 2...3 нм.

Как показано ранее, удельная мощность на мишени влияет на структуру напыляемой пленки. С увеличением удельной мощности, подаваемой на мишень, возрастает количество распыленных атомов и их поступление на подложку, а следовательно, увеличивается число зародышей на подложке, которые разрастаясь, образуют мелкокристаллическую структуру. В результате шероховатость поверхности пленок уменьшается. В окрестности значений удельной мощности $W_0 = 7.5 \pm 1 \text{ Br/cm}^2$ среднее квадратичное отклонение высоты неровностей поверхности пленок Мо имеет минимальное значение и составляет примерно 2 нм (рис. 4, *b*).

Сильное влияние на шероховатость поверхности пленок Мо оказывает поток аргона (рис. 4, *c*). С увеличением потока аргона, поступающего в вакуумную камеру, шероховатость поверхности пленок уменьшается. Минимальная шероховатость наблюдается для пленок Мо при значениях коэффициента $\alpha \ge 0,14$.

Влияние температуры подложки в процессе напыления на шероховатость поверхности пленок Мо показано на рис. 4, *d*. В области температур подложки $T_s = (480 \pm 25)$ К пленки Мо



Рис. 4. Зависимость среднего квадратичного отклонения высоты неровностей поверхности пленок молибдена от технологических режимов магнетронного распыления: a — рабочего давления аргона в вакуумной камере ($W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \text{ BT/m}^2$; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473 \text{ K}$; $h_f = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}$); b — удельной мощности, подаваемой на мишень ($P_0 = 0,27 \text{ Па}$; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473 \text{ K}$; $h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$); c — коэффициента α , характеризующего значение потока аргона, поступающего в вакуумную камеру ($P_0 = 0,27 \text{ Па}$; $W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \text{ BT/m}^2$; $T_s = 473 \text{ K}$; $h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$); d — температуры подложки ($P_0 = 0,27 \text{ Па}$; $W_0 = 8,5 \cdot 10^4 \text{ BT/m}^2$; $\alpha = 0,13$; $h_f = 0,47 \cdot 10^{-6} \text{ м}$)

Fig. 4. Dependence of a root-mean-square deviation of the height of roughnesses of the surfaces of molybdenum films on the technological modes of the magnetron deposition: a — working pressure of argon in the vacuum chamber ($W_0 = 8,5 \cdot 10^4 W/m^2$; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473 K$; $h_f = 0,45 \cdot 10^6 m$); b — specific power submitted to a target ($P_0 = 0,27 Pa$; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473 K$; $h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} m$); c — coefficient α , characterizing the value of a flow of the argon coming into the vacuum chamber ($P_0 = 0,27 Pa$; $W_0 = 8,5 \cdot 10^4 W/m^2$; $T_s = 473 K$; $h_f = 0,5 \cdot 10^{-6} m$); d — substrate temperatures ($P_0 = 0,27 Pa$; $W_0 = 8,5 \cdot 10^4 W/m^2$; $\alpha = 0,13$; $h_f = 0,47 \cdot 10^{-6} m$)



Рис. 5. АСМ-изображения пленок молибдена: $a - S_q = 1,12 \cdot 10^{-9}$ м; $b - S_q = 1,2 \cdot 10^{-9}$ м Fig. 5. AFM images of the molybdenum films: $a - S_q = 1,12 \cdot 10^{-9}$ m; $b - S_q = 1,2 \cdot 10^{-9}$ m

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 7, 2015 –



Рис. 6. Влияние толщины пленки Мо на ее свойства ($P_0 = 0,27$ Па; $W_0 = 9 \cdot 10^4$ Вт/м²; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473$ K): a — удельное электрическое сопротивление; b — механические напряжения; c — среднее квадратичное отклонение высоты неровностей поверхности пленок *Fig. 6. Influence of the thickness of a Mo film on its properties* ($P_0 = 0,27$ Pa; $W_0 = 9 \cdot 10^4$ W/m²; $\alpha = 0,13$; $T_s = 473$ K): a — electrical resistivity; b — mechanical stresses; c — root-mean-square deviation of the height of roughnesses of the films' surfaces

имеют минимальную шероховатость поверхности. Среднее квадратичное отклонение высоты неровностей поверхности пленок не превышает 2 нм. В целом, изменение температуры подложки в интервале 400...600 К слабо влияет на шероховатость поверхности пленок Мо. Это позволяет гибко варьировать температуру подложки при напылении молибдена, чтобы получить оптимальные значения остальных параметров.

На рис. 5 приведены ACM-изображения пленок Мо с наименьшим средним квадратичным отклонением высоты неровностей поверхности. Анализ представленных данных показывает, что указанные пленки имеют однородную мелкокристаллическую структуру.

Немаловажным вопросом является зависимость изменения удельного электрического сопротивления, механических напряжений и шероховатости поверхности пленок Мо от их толщины (рис. 6). Толщина пленок является одним из определяющих параметров в конструкции резонаторов. В диапазоне частот 2...10 ГГц требуемая толщина молибденовых слоев в Брэгговском отражателе изменяется от 0,8 до 0,2 мкм.

С ростом толщины пленок Мо наблюдается уменьшение значений удельного электрического сопротивления (рис. 6, a). Увеличение толщины пленки Мо приводит к уменьшению сжимающих механических напряжений (рис. 6, b). Это может быть связано с уменьшением деформации кристаллической решетки с ростом толщины пленки. Необходимо также отметить наличие минимума шероховатости поверхности при определенной толщине пленки Мо (рис. 6, c). Полученные зависимости удельного электрического сопротивления пленок Мо от их толщины согласуются с результатами, представленными в работе [26].

По результатам исследований свойств пленок Мо были изготовлены опытные образцы микроэлектронных резонаторов с Брэгговским отражателем на основе пяти пар слоев пленок Мо и Аl. В качестве пьезоэлектрического слоя выбраны пленки оксида цинка (ZnO), а в качестве верхнего электрода — пленки Al. На рис. 7 представлено РЭМизображение поперечного сечения микроэлектронного резонатора с Брэгговским отражателем. Среднее квадратичное отклонение высоты неровностей поверхности пленок Мо в Брэгговском отражателе не превышало 2 нм. На рис. 8 представ-



Рис. 7. РЭМ-изображение поперечного сечения микроэлектронного резонатора с Брэгговским отражателем на основе пяти пар слоев молибдена и алюминия

Fig. 7. REM image of the cross-section of a microelectronic resonator with a Bragg reflector on the basis of five pairs of layers of molybdenum and aluminum



Рис. 8. Электрические характеристики микроэлектронного резонатора с Брэгговским отражателем на основе пленок молибдена и алюминия. Зависимости активной проводимости (a), коэффициента отражения (b) и модуля электрического импеданса (c) от частоты Fig. 8. Electric characteristics of a microelectronic resonator with a Bragg reflector on the basis of molybdenum and aluminum films. Dependences of the active conductivity (a), reflexion coefficient (b) and the electric impedance module (c) on the frequency

лены измеренные электрические характеристики резонатора: зависимость активной проводимости G, коэффициента отражения резонатора S_{11} и модуля электрического импеданса |Z| от частоты. Частота последовательного резонанса составила около 2,8 ГГц, а добротность последовательного резонанса Q равна 367 единиц.

Заключение

В данной работе рассмотрены результаты исследований механических напряжений и шероховатости поверхности пленок молибдена толщиной 0,35...0,75 мкм, сформированных на ситалловых подложках методом магнетронного распыления. Определены закономерности изменения механических напряжений и шероховатости поверхности пленок молибдена в зависимости от технологических режимов магнетронного распыления. Установлено, что пленки молибдена на ситалловых подложках имеют сжимающий характер механических напряжений. Минимальное значение механических напряжений в пленках молибдена составляет -0.5 ГПа. Минимальное значение среднего квадратичного отклонения высоты неровностей поверхности пленок Мо составляет 1,12 нм, а минимальное значение удельного электрического сопротивления достигает значения 16 мкОм · см.

Определены режимы магнетронного распыления для получения пленок молибдена, наиболее подходящих по своим свойствам для использования в качестве высокоимпедансных слоев Брэгговских отражателей. Полученные результаты исследований имеют важное значение для проектирования и изготовления тонкопленочных микроэлектронных резонаторов с высокими эксплуатационными параметрами.

Список литературы

1. Shen Y. G. Effect of deposition conditions on mechanical stresses and microstructure of sputter-deposited molybdenum and reactively sputter-deposited molybdenum nitride films // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 359. P. 158–167.

2. Oikawa H. Electrical resistivity of vacuum-deposited molybdenum films // J. Vac. Sci. Technol. 1978. V. 15. P. 1117–1122.

3. Oikawa H., Nakajima Y. Effect of heat treatment after deposition on internal stress in molybdenum films on SiO_2/Si substrates // J. Vac. Sci. Technol. 1977. V. 14. P. 1153–1156.

4. Khatri H., Marsillac S. The effect of deposition parameters on radiofrequency sputtered molybdenum thin films // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 1-5.

5. Carver G. E., Allred D. D., Seraphin B. O. Chemical vapor deposited molybdenum films for use in photothermal conversion // Proc. SPIE. 1978. V. 0161. P. 66–71.

6. Mele L., Santagata F., Iervolino E., Mihailovic M., Rossi T., Tran A. T., Schellevis H., Creemer J. F., Sarro P. M. A molybdenum MEMS microhotplate for high-temperature operation // Sensors and Actuators A. 2012. V. 188. P. 173–180.

7. Tralshawala N., Brekosky R. P., Li M. J., Figueroa-Feliciano E., Finkbeiner F. M., Lindeman M. A., Stahle C. M., Stahle C. K. Fabrication of Mo/Au transition-edge sensors for X-ray spectrometry // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2001. V. 11. P. 755–758.

8. Hilton G. C., Martinis J. M., Irwin K. D., Bergren N. F., Wollman D. A., Huber M. E., Deiker S., Nam S. W. Microfabricated transition-edge X-ray detectors // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2001. V. 11. P. 739–742.

9. Fabrega L., Fernandez-Martinez I., Parra-Borderias M., Gil O., Camon A., Gonzalez-Arrabal R., Sese J., Santiso J., Costa-Kramer J.-L., Briones F. Effect of stress and morphology on the resistivity and critical temperature of room-temperaturesputtered Mo thin films // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. P. 3779–3785.

10. Балышева О. Л., Григорьевский В. И., Гуляев Ю. В., Дмитриев В. Ф., Мансфельд Г. Д. Акустоэлектронные устройства обработки и генерации сигналов. Принципы работы, расчета и проектирования. М.: Радиотехника, 2012. 576 с.

11. Enlund J., Martin D., Yantchev V., Katardjiev I. Solidly mounted thin film electro-acoustic resonator utilizing a conductive Bragg reflector // Sensors and Actuators A. 2008. V. 141. P. 598–602.

12. Chung C. J., Chen Y. C., Cheng C. C., Wei C. L., Kao K. S. Influence of Surface Roughness of Bragg Reflectors on Resonance Characteristics of Solidly-Mounted Resonators // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect, Freq. Contr. 2007. V. 54. P. 802–808. 13. **Кайно Г.** Акустические волны: Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 656 с.

14. **Malikov I. V., Mikhailov G. M.** Electrical resistivity of epitaxial molybdenum films grown by laser ablation deposition // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 5555–5559.

15. Боровиков В. STATISTIKA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. 2-изд. — СПб.: Питер, 2003. 688 с.

16. **Stoney G. G.** The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // Proc. R. Soc. Lond. A. 1909. V. 82. P. 172–175.

17. Зима В. Н. Измерение механических напряжений в тонких пленках с помощью интерферометра МИИ-4 // Техника средств связи. 1986. Вып. 1 (18). С. 49—51.

18. Раскатов В. М., Чуенков В. С., Бессонова Н. Ф., Вейс Д. А. Машиностроительные материалы: Краткий справочник. М.: Машиностроение, 1980. 511 с.

19. Хасс Г., Тун Р. Э. Физика тонких пленок: пер. с анг. Т. 3. М.: Мир, 1968. 331 с.

20. Lee C. H., Guo F. G., Chu C. C. The Thickness Dependent of Optical Properties, Resistance, Strain and Morphology of

Mo Thin Films for The Back Contact of CIGS Solar Cells // Chin. J. Phys. 2012. V. 50. P. 311–321.

21. Carneiro J. O., Teixeira V., Portinha A., Vaz F., Ferreira J. A. A real time scale measurement of residual stress evolution during coating deposition using electric extensometry // Rev. Adv. Mater. Sci. 2004. V. 7. P. 32–40.

22. **Seo J. H.** Electrochemical Analysis of Sputtered Molybdenum Thin Films on Glass Substrates in Various Acid Solutions // Journal of the Korean Physical Society. 2007. V. 50. P. 1193–1196.

23. Dhar N., Chelvanathan P., Zaman M., Sopian K., Amin N. An Investigation on Structural and Electrical Properties of RF—Sputtered Molybdenum Thin Film Deposited on Different Substrates // Energy Procedia. 2013. V. 33. P. 186–197.

24. **Baumgartel L., Kim E. S.** Experimental Optimization of Electrodes for High Q, High Frequency HBAR // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 2009. P. 2107–2110.

25. Thornton J. A., Hoffman D. W. Stress-related effects in thin films // Thin Solid Films. 1989. V. 171. P. 5–31.

26. Wei L., Yan-Min Z., Xing-Jiang L., Jian-Ping A., Yun S. Thickness optimization of Mo films for $Cu(InGa)Se_2$ solar cell applications // Chin. Phys. B. 2011. V. 20. P. 1–5.

T. N. Tanskaya^{1, 2}, Researcher, Engineer, tanskaya-89@mail.ru, **V. N. Zima**¹, Ph. D., Leading Researcher, valerii_zima@mail.ru, **A. G. Kozlov**^{1, 2}, Ph. D., Leading Researcher, Associate Professor, agk252@mail.ru

¹ Omsk Research Institute of Instrument Making

² Omsk State University named after F. M. Dostoevsky

Molybdenum Thin Films for Bragg Reflector of Microelectronic BAW Resonators

The molybdenum thin films prepared by the method of magnetron sputtering for use as high-impedance layers of a Bragg reflector in microelectronic BAW resonators were investigated.

The molybdenum thin films prepared by magnetron sputtering for using as high-impedance layers of a Bragg reflector in microelectronic BAW resonators are investigated. The influence of magnetron sputtering process conditions on the deposition rate of the films and their electrical resistivity, surface morphology and mechanical stresses in the films were determined. It is found that the molybdenum thin films formed on the glass-ceramic substrates have the compressive mechanical stresses the values of which do not exceed $-0.5 \cdot 10^9$ Pa. The electrical resistivity of the molybdenum thin films is equal to $(15...18) \cdot 10^8 \Omega \cdot m$.

The surface roughness of the molybdenum thin films is an important quality criterion for their usage as high impedance layers in an acoustic Bragg reflector. They were investigated by the atomic-force microscopy and their roughness was evaluated using the standard deviation of the surface roughness. The dependences of the standard deviation of the surface roughness on the parameters of magnetron sputtering were established. For the molybdenum thin films the minimal value of the standard deviation of the surface roughness equal to $1, 12 \cdot 10^{-9}$ m was obtained.

Based on the obtained results, the set of microwave resonators with the acoustic Bragg reflector consisting of five pairs of molybdenum and aluminum layers was made. They had the resonance frequency of 2,8 GHz and their quality factor was equal to 300–350.

Keywords: molybdenum thin films, electrical resistivity, surface morphology, mechanical stresses, microelectronic resonator, Bragg reflector, acoustic impedance

Introduction

Questions of obtaining and application of thin films of molybdenum are of interest for development of certain microelectronic devices, microsystem technologies, optoelectronics and acoustoelectronics. These films possess a number of unique properties, such as high durability and fusion temperature, good chemical stability and high enough electroconductivity, which makes possible their use in microelectronics as gates of MDP transistors and film conductors in integrated circuits [1-3]; in optoelectronics as contacts for solar elements [4, 5]; in microsystem technologies as hightemperature elements in the thermal microsensors and actuators [6] and superconducting layers in microcalorimeters for detectors of radiation [7-9].

One of the spheres of application of the films is acoustoelectronics, in particular, development of microelectronic devices of the microwave frequency band working on bulb acoustic waves (BAW). Development of resonators and filters [10] requires materials with improved characteristics, which ensure their effective work. One of the perspective designs of the microelectronic resonators on BAW are the resonators with Bragg acoustic reflector located between a thin-film acousto-electrical transducer and a substrate. Bragg reflector intended for acoustic isolation of the acousto-electrical transducer from a substrate, consists of a pile of alternating quarter wave film layers (3-7 pairs) with various acoustic impedances. The total number of the layers of the Bragg reflector resonator is 10-16 layers and it depends on the acoustic impedances of the materials in the design of the reflector. The obtained structure of a microelectronic resonator is rather thick, which complicates its obtaining and influences the resonator parameters, its stability and reliability. For example, for the resonant frequency $f_0 = 3$ GHz the thickness of the structure of the resonator including the Bragg reflector (five pairs of layers of molybdenum and aluminum), a piezoelectric film of zinc oxide and two aluminum electrodes, is more than 6 micrometers. Such thickness causes mechanical stresses in the resonator structure, which may lead to its lamination from a substrate. Therefore, in selection of materials for the resonator film layers an important role is played by their elastic, mechanical and acoustic properties.

In [11, 12] good prospects are described for application of Mo films as a quality high-impedance layer of the Bragg reflector. This is due to the fact that the films possess the properties meeting the requirements to high-impedance layers of the Bragg reflector: high acoustic impedance $(Z_{ak} = 63, 1 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s/m}^3)$ [13]) and speed of propagation of a longitudinal acoustic waves (6330 m/s); rather low electrical resistivity (about 0,05 $\mu\Omega \cdot \text{m}$); possibility of obtaining of the films by magnetron sputtering and their technological compatibility with many materials applied in microwave resonators.

Mo films are obtained by magnetron sputtering on a direct current and microwave sputtering [1, 4]; chemical deposition from a vapor phase (CVD) [5]; electron beam evaporation [2, 3]; laser ablation of a molybdenum targets [14]. Magnetron sputtering allows us to obtain Mo films with reproducible properties, to control easily the thickness of a film during sputtering and the technology does not involve high costs. However there are not enough data on the influence of the technological modes of magnetron sputtering on the mechanical stresses in Mo films and roughness of their surfaces. These parameters can influence characteristics of the Bragg reflector itself and of the acousto-electrical transducer [12]. In particular, the roughness of the films' surface used in the Bragg reflector influences negatively the characteristics of the microelectronic resonators. In [12] it is demonstrated that, if the height of the surface roughness of a Mo film is more than 40 nm, a thin-film resonator is of a low quality. Reduction of the height of roughness down to 13-14 nm ensures good frequency characteristics of a microelectronic resonator.

The requirements to the surface roughness of Mo films increase with an increase of the working frequency of a resonator. This is due to the fact that in a thin-film acousto-electrical transducer the Mo films are also used and as the bottom electrode. Presence of sharp ledges on the surface of a Mo film results in an increase of the intensity of the electric field in the piezoelectric layer, which can cause a breakdown of the thin-film acousto-electrical transducer. Data show, that the resonators with a Bragg reflector require films with a minimal roughness of their surfaces and with minimal electrical resistivity, which reflect the level of defects and structural imperfections. Besides, the reduction of the electrical resistivity of Mo films promotes an increase of the good quality of a microelectronic resonator.

Mechanical stresses in thin Mo films also are important for manufacture of Bragg reflectors. Considering the fact that the temperature linear expansion coefficients of Mo and Al differ dramatically, the mechanical stresses can cause microcracks in the film layers of a reflector, which will break propagation of BAW through these layers. In a limiting case the microcracks can result in splitting of the film layers up to their scaling from a substrate.

Proceeding from the above, obtaining of Mo films with minimal electrical resistivity, mechanical stresses and surface roughness is an important task for manufacture of BAW microelectronic resonators with Bragg reflectors. The aim of the given work is research of the influence of the modes of magnetron sputtering on the electrical resistivity, mechanical stresses and roughness of the surfaces of Mo films.

Experiment Technique

Mo films were obtained by the method of magnetron sputtering of the molybdenum targets on a direct current in the environment of argon. The target with the basic material content of 99,99 % had dimensions of 70×160×5 mm. Argon was let into a vacuum chamber through a needled leak valve, and its pressure was maintained with the help of a throttling cap. Before sputtering the vacuum chamber was pumped out by a diffusion pump down to pressure of $6 \cdot 10^{-4}$ Pa. Substrates were heated up by IR lamps. The substrate temperature was controlled by a CC thermocouple and automatically maintained as constant in the course of sputtering with accuracy of ± 5 °C. Mo films were deposited on ceramic substrates CT-50-1-05 with the surface roughness of $R_7 = 0.05 \,\mu\text{m}$. Before sputtering of films, the substrates were cleaned by solutions of chemical etchants. For removal of pollution from the surface of a target it was sprayed on the cap within 3 min. The molybdenum films were formed on motionless substrates, which were placed over a target at a distance of about 70 mm. The thickness and speed of sputtering of the films were controlled by the resonant method. The accuracy of the frequency registration of a quartz resonator was 0,1 %. After sputtering of a Mo film its thickness was measured by MII-4 microinterferometer. The surface electrical resistance of Mo films was controlled by a four-probe method, using IUS-3 device for measurement of the electrical resistivity of the semi-conductor materials. The morphology of the films' surface was investigated on Solver Pro atomic-force microscope (AFM). The surface roughness on the area of $5 \times 5 \,\mu m$ was estimated by the root mean square deviation of the height of roughnesses (S_a) of the surfaces of Mo films [15], determined by means of AFM software.

The internal mechanical stresses were calculated by Stoney formula [16]:

$$\sigma = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\gamma_s)h_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s}\right),\tag{1}$$

where E_s — the Young modulus of the substrate; h_s — its thickness; γ_s — Poisson's ratio of the substrate; R_s — radius of curvature of the substrate without a film; h_f — thickness of a film; R_f — radius of curvature of the substrate with a film. The curvature radius was measured on MII-4 microinterferometer before and after deposition of the films of molybde-num by the technique described in [17]. For substrates from pyroceramics the ratio $E_s/(1 - \gamma_s)$ was equal to approximately 130 GPa [18].

The internal mechanical stresses in thin films basically consist of two components: the own one and the thermal one. The own stresses are connected with defects and imperfection of the structure of a film. The thermal stresses of σ_T arise due to the difference between the thermal factors of the linear expansion of film α_f and substrates α_s and are caused by a difference in temperatures of a substrate during deposition of a film and measurement of the mechanical stresses. The thermal stresses were calculated under the formula [19]:

$$\sigma_T = \frac{E_f}{1 - \gamma_f} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T, \qquad (2)$$

where E_f — the Young modulus of a film, γ_f — Poisson's ratio of a film; ΔT — difference in temperatures of a substrate during sputtering and during measurement; α_s , α_f — coefficients of the thermal linear expansion of the pyroceramic substrates and Mo films, accordingly. For these films relation $E_f/(1 - \gamma_f) = 471$ GPa [9, 20] and coefficient $\alpha_f = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [21]. For CT-50-1 pyroceramic substrates coefficient $\alpha_s = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [18]. Since $\alpha_f > \alpha_s$, the thermal stresses have a stretching character, and their values during sputtering of Mo films in the range of temperatures of a substrate 393...623 K are equal to 20...65 MPa.

Research of the dependences of the parameters of Mo films during magnetron sputtering on the flow of argon coming into the vacuum chamber, was done with the use of the following algorithm:

1. The vacuum chamber was preliminary pumped out up to $6 \cdot 10^{-4}$ Pa and with the help of a throttling cap a certain cross section of the pipeline was established (cap opening angle) between the vacuum chamber and the diffusion pump.

2. Initial pressure of argon was established $(1,33...10,67) \times 10^{-2}$ Pa in the vacuum chamber by means of a regulated leak valve.

3. By reducing the opening angle of the throttling cap, the pressure of argon was established in the vacuum chamber corresponding to it during sputtering of Mo films, which was equal to 0,266 Pa.

During the use of the given algorithm the argon flow during sputtering was determined by the initial pressure of argon in the vacuum chamber and the cross section of the throttling cap, at which pressure of argon in the chamber was equal to the pressure during sputtering. Using the theory of equivalent chains, the argon flow in the vacuum chamber during sputtering can be determined in the following way:

$$Q_{ev} = \alpha \frac{P_v^{ev}}{Z_g^{beg}},\tag{3}$$

where Q_{ev} — flow of argon in the vacuum chamber during sputtering;

$$\alpha = \frac{(1-\beta)}{(\gamma-1)}; \tag{4}$$

$$\beta = \frac{P_{\nu}^{beg}}{P_{\nu}^{e\nu}}; \tag{5}$$

$$\gamma = \frac{Z_g^{ev}}{Z_g^{beg}};\tag{6}$$

 P_v^{beg} , P_v^{ev} — pressure of argon in the vacuum chamber at the initial establishment of the argon flow and sputtering, accordingly; Z_g^{beg} , Z_g^{ev} — resistance of the throttling cap to the flow of argon at the initial establishment of the argon flow and sputtering.

Thus, if we study the dependences of the properties of Mo films on argon flow during magnetron sputtering, it is enough to learn the dependence of these properties on coefficient α . The other parameters in the expression (3) are constants.

The electric characteristics of the microelectronic resonators with a Bragg reflector were measured by means of E5071C vector analyzer of chains from Agilent Technologies Co. The cross-section section of such a resonator was investigated on MIRA TESCAN raster electronic microscope.

Results of the research and their discussion

The properties of Mo films depend on such parameters of magnetron sputtering as the working pressure of argon in the vacuum chamber (P_0) , specific power on a target (W_0) , substrate temperature during sputtering (T_s) and the flow of argon coming into the vacuum chamber, determined by coefficient α . It is also necessary to consider the thickness of Mo films h_f , as a topological parameter, because the thickness of the layers in a Bragg reflector depends on the working frequency of a microelectronic resonator. Thus, for the resonant frequency $f_0 = 3$ GHz the thickness of Mo film is $h_f = 0.525 \text{ }\mu\text{m}$, and for $f_0 = 4 \text{ GHz}$ — the thickness of film $h_f = 0.394$ micrometers. The work presents measurements of the dependence of the speed of sedimentation v_d , electrical resistivity ρ_{ν} , mechanical stresses σ and a root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of Mo films S_a characterizing their surface roughness, on the technological modes of magnetron sputtering and thickness of a film.

Speed of deposition is an important characteristic of magnetron sputtering of Mo films. The film structure, physical and chemical properties and technological time for manufacture of the resonator as a whole depend on it. Fig. 1 presents the dependences of the speed of sedimentation of Mo films on the specific power submitted to the target, the working pressure of argon and its flow coming into the vacuum chamber. From the results it is visible, that the specific power has the greatest influence on the speed of sedimentation of Mo films (fig. 1, *a*), since the speed of sedimentation directly depends on the specific power ($W_0 > 7 \text{ W/cm}^2$) leads to a deviation of the speed of sedimentation the speed sedimentation of the speed of sedimentation of the speed sedimentation of the speed sedimentation s

A change of the working pressure of argon in the vacuum chamber results in a change (not more than 7 %) of the speed of sedimentation of Mo films (fig. 1, b). The obtained character of the dependence of the speed of sedimentation of a film on the specific power delivered on a target and the working pressure in the vacuum chamber agree with the character of the dependences received in [22].

The flow of argon coming into the vacuum chamber influences the speed of sedimentation of films as follows (fig. 1, *c*). An increase of coefficient α in the range of 0,1...0,15 leads to an increase of the speed of sedimentation in accordance with the linear law, while in case of coefficient $\alpha < 0,1$ the speed of sedimentation of Mo films changes insignificantly. As a whole, an increase in the flow of the argon coming into the vacuum chamber leads to a four-fold acceleration of sedimentation of films, by 0,6 nm/s.

An important property, which determines the quality of the obtained Mo films, is its electrical resistivity ρ_v . The lower it is, the higher is the quality of a film. Fig. 2 presents the dependancies of the electrical resistivity of Mo films on the modes of magnetron sputtering. A two-fold change of the working pressure of argon (from 0,2 up to 0,4 Pa) leads to a five-fold increase of the electrical resistivity of Mo films. The minimal electical resistivity (16...20 $\mu\Omega$) is a feature of Mo films formed under the pressure of argon in the vacuum

chamber of 0,23...0,3 Pa (fig. 2, a). An increase in the specific power submitted on a target leads to reduction of the electrical resistivity under the linear law, and the minimal electrical resistivity is approximately 16 $\mu\Omega$ · cm at the specific power of $W_0 = 12.5 \text{ W/cm}^2$ (fig. 2, b). A change of the flow of argon coming into the vacuum chamber (change of coefficient $\alpha = 0,03...0,11$) practically does not influence the electrical resistivity, while in the range from 0,11 up to 0,17 of coefficient α a reduction is observed of the electrical resistivity of Mo films down to the minimal value equal approximately to 19 $\mu\Omega \cdot cm$ (fig. 2, c). The substrate temperature (T_s) is the parameter defining the microstructure and physical properties of the deposited films. A 1,5 times increase in temperature of the substrate leads to a 7 times increase in the electrical resistivity of Mo films (fig. 2, d). The minimal electrical resistivity (16...20 $\mu\Omega \cdot cm$) is observed in Mo films formed at low temperatures of a substrate - 390... 480 K. The received dependences of the electrical resistivity of films on the working pressure of argon and specific power submitted on a target agree with the results [23, 24].

Another important property of Mo films is mechanical stresses. The character and value of the mechanical stresses of Mo films determine the structure of a film and reliability of a microelectronic resonator. Fig. 3 presents the dependences of change of the mechanical stresses in films on the modes of magnetron sputtering. An increase in pressure of argon in the vacuum chamber augments the compressing stresses (fig. 3, *a*). This can be connected with introduction of argon atoms of in the growing film. At that, the crystal lattice in a film is deformed towards an increase in the interplane distances. The film expands, which is typical for the compressing character of a stress. Alongside with the growth of the stress of argon, the length of the free run of the sprayed Mo atoms decreases. In the investigated range of pressures of argon the length run of the sprayed Mo atoms decreases approximately twofold. This encourages their arrival to the substrate at various angles, and conditions appear for the growth of all the facets of the crystal lattice.

As it was demonstrated, the specific power supplied submitted on a target influences the speed of sputtering, and, hence, and the structure of the deposited films. The influence of the specific power submitted on a target on the behavior of the mechanical stresses in Mo films is presented in fig. 3, *b*. With an increase of the specific power the quantity of the sprayed atoms and their arrival on the substrate increases. As a result, the number of the germs on the substrate is increased, which, expanding, form a fine-crystalline structure. The increase of the mechanical stresses with an increase of the specific power can be connected with the growth of the quantity of borders between the grains and with an increase of deformation of the lattice.

Dependence of the mechanical stresses in Mo films on the argon flow in the process of their obtaining is presented in fig. 3, c. In all the range of coefficient α the mechanical stresses have a compressing character and increase with the growth of the flow of argon arriving into the vacuum chamber.

The influence of the temperature of the substrate on the mechanical stresses in Mo films during sputtering is presented in fig. 3, d. With the growth of the substrate temperature the mechanical stresses decrease insignificantly and have the minimal value equal to -0.8 GPa at the temperature of substrate $T_s = 450...460$ K. With the further rise of the temperature the compressing mechanical stresses increase up to

-1,9 GPa at the substrate temperature of $T_s = 570...580$ K. Such behavior of the mechanical stresses may be connected with formation of a columned structure of Mo films and increase in its density [1, 25]. It should also be pointed out, that in Mo films the thermal stresses (20...65 MPa) are by two orders lower than the internal stresses (0,5...1,9 GPa). Therefore it should be expected, that the thermal stresses do not have an essential effect on the internal mechanical stresses for Mo films on pyroceramic substrates. Thus, the internal mechanical stresses of Mo films to a greater degree are characterized by their own mechanical stresses.

The roughness of the surface of Mo films and the mechanical stresses are important for creation of thin-film microelectronic resonators. The changes characterizing the roughness of a root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of Mo films depending on the technological modes of the magnetron sputtering is presented in fig. 4. At a small working pressure of argon in the vacuum chamber (0,266 Pa) the root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of Mo films did not exceed 10 nm (fig. 4, *a*). With an increase of the working pressure of argon up to 0,32 Pa the root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of Mo films decreases and makes about 2–3 nm.

As it was demonstrated, the specific power on a target influences the structure of the deposited films. With an increase of the specific power submitted on a target the number of the sprayed atoms and their arrival on the substrate and consequently, the quantity of the germs which, expanding, form a fine-crystalline structure increases. As a result the roughness of the surface of the films decreases. In the vicinity of the specific power of $W_0 = 7.5 \pm 1 \text{ W/cm}^2$ the root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of films is minimal and approximately equals to 2 nm (fig. 4, b).

Strong influence on the roughness of the surface of Mo films is rendered by an argon flow (fig. 4, *c*). With an increase of the flow of argon coming into the vacuum chamber the roughness of the films decreases. The minimal roughness for Mo films is observed at coefficient $\alpha \ge 0,14$.

The influence of the temperature on the roughness of the surface of Mo films during sputtering is shown in fig. 4, *d*. In the range of the substrate temperatures of $T_s = (480 \pm 25)$ K the Mo films have the minimal roughness of their surface. The root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of the films does not exceed 2 nm. As a whole, the change of the substrate temperatures in the range of 400...600 K insignificantly influences the roughness of the surface of films. This allows us to vary flexibly the substrate temperature during sputtering of Mo in order to obtain the optimal other parameters.

Fig. 5 presents AFM images of the Mo films with the lowest root mean square deviation of the height of roughnesses of their surfaces. Analysis of data shows, that the films have a homogeneous fine-crystalline structure.

An important question is dependence of the change of the electrical resistivity, the mechanical stresses and roughness of the surface of Mo films on their thickness (fig. 6), which is one of the parameters determining the design of the resonators. In the range of frequencies of 2...10 GHz the demanded thickness of Mo layers in a Bragg reflector varies from 0,8 up to 0,2 μ m.

With the growth of thickness of Mo films a reduction of the electrical resistivity is observed (fig. 6, a). An increase of

their thickness leads to reduction of the compressing mechanical stresses (fig. 6, b). This may be connected with a reduction of the deformation of a crystal lattice due to a growth of the film thickness. It is necessary to note the minimal roughness of the surface at a certain molybdenum film thickness (fig. 6, c). The obtained dependences of the electrical resistivity of Mo films on their thickness agree with the results [26].

By the results of the studies of the properties of Mo films samples of microelectronic resonators with Bragg reflector on the basis of five pairs of Mo and Al films were manufactured. The piezoelectric layer was of zinc oxide (ZnO), and the upper electrode was of aluminum films. Fig. 7 presents a REM image of the cross section of the microelectronic resonators with a Bragg reflector. The root mean square deviation of the height of roughnesses of the surface of Mo films in a Bragg reflector did not exceed 2 nm. Fig. 8 presents the measured electric characteristics of the resonator: dependence of the active conductivity *G*, coefficient of reflexion of resonator S_{11} and module of electric impedance |Z| on the frequency. The frequency of the consecutive resonance was about 2,8 GHz, and its good quality *Q* was equal to 367 units.

Conclusion

The work describes the results of research of the mechanical stresses and roughness of the surface of Mo films with thickness of 0,35...0,75 μ m generated by magnetron sputtering on pyroceramic substrates. The regularities of changes in the mechanical stresses and roughness of Mo films were determined, depending on the modes of magnetron sputtering. It was established, that Mo films on pyroceramic substrates have a compressing character of the mechanical stresses. The minimal mechanical stress in films is 0,5 GPa. The minimal root mean square deviation of the height of roughnesses of their surface is 1,12 nm, and the minimal electrical resistivity reaches 16 μ Ω · cm.

The modes of the magnetron sputtering for obtaining of Mo films with the most suitable properties for the use in quality high-impedance layers of Bragg reflectors were determined. The received results are important for designing and manufacturing of the thin-film microelectronic resonators with high operational parameters.

References

1. Shen Y. G. Effect of deposition conditions on mechanical stresses and microstructure of sputter-deposited molybdenum and reactively sputter-deposited molybdenum nitride films, *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol. 359, pp. 158–167.

2. **Oikawa H.** Electrical resistivity of vacuum-deposited molybdenum films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1978, vol. 15, pp. 1117–1122.

3. **Oikawa H., Nakajima Y.** Effect of heat treatment after deposition on internal stress in molybdenum films on SiO₂/Si substrates, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1977, vol. 14, no. 5, pp. 1153–1156.

4. Khatri H., Marsillac S. The effect of deposition parameters on radiofrequency sputtered molybdenum thin films, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, pp. 1–5.

Carver G. E., Alfred D. D., Seraphin B. O. Chemical vapor deposited molybdenum films for use in photothermal conversion, *Proceedings of SPIE*, 1978, vol. 161, pp. 66–71.
 Mele L., Santagata F., Iervolino E., Mihailovic M.,

 Mele L., Santagata F., Iervolino E., Mihailovic M., Rossi T., Tran A. T., Schellevis H., Creemer J. F., Sarro P. M. A molybdenum MEMS microhotplate for high-temperature operation, *Sensors and Actuators A*, 2012, vol. 188, pp. 173–180.
 Tralshawala N., Brekosky R. P., Li M. J., Figueroa-Fe-

7. Tralshawala N., Brekosky R. P., Li M. J., Figueroa-Feliciano E., Finkbeiner F. M., Lindeman M. A., Stahle C. M., **Stahle C. K.** Fabrication of Mo/Au transition-edge sensors for X-ray spectrometry, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2001, vol. 11, pp. 755–758.

8. Hilton G. C., Martinis J. M., Irwin K. D., Bergren N. F., Wollman D. A., Huber M. E., Deiker S., Nam S. W. Microfabricated transition-edge X-ray detectors, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2001, vol. 11, pp. 739–742.

9. Fabrega L., Fernandez-Martinez I., Parra-Borderias M., Gil O., Camon A., Gonzalez-Arrabal R., Sese J., Santiso J., Costa-Kramer J.-L., Briones F. Effect of stress and morphology on the resistivity and critical temperature of room-temperaturesputtered Mo thin films, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, vol. 19, no. 6, pp. 3779–3785.

10. Balysheva O. L., Grigor'evskii V. I., Gulyaev Yu. V., Dmitriev V. F., Mansfel'd G. D. Akustojelektronnye ustroistva obrabotki i generatsii signalov. Prinsipy raboty, rascheta i proektirovaniya (Acoustoelectronic devices for processing and generating signals. Operation, calculation and design principles), Moscow, Radioteknika, 2012, 576 p. (in Pussian).

11. Enlund J., Martin D., Yantchev V., Katardjiev I. Solidly mounted thin film electro-acoustic resonator utilizing a conductive Bragg reflector, *Sensors and Actuators A*, 2008, vol. 141, pp. 598–602.

12. Chung C. J., Chen Y. C., Cheng C. C., Wei C. L., Kao K. S. Influence of Surface Roughness of Bragg Reflectors on Resonance Characteristics of Solidly-Mounted Resonators, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2007, vol. 54, pp. 802–808.

13. **Kaino G.** Akusticheskie volny: Ustroistva, vizualizatsiya i analogovaya obrabotka signalov (Acoustic waves: Pevices, imaging, and analog signal processing), Moscow, Mir, 1990, 656 p. (in Russian).

14. Malikov I. V., Mikhailov G. M. Electrical resistivity of epitaxial molybdenum films grown by laser ablation deposition, *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, pp. 5555–5559.

15. **Borovikov V.** *STATISTIKA. Iskussivo analiza dannykh na komp 'yutere: Dlya professionalov* (The art of data analysis by the computer: for professionals), Saint Petersburg, Piter, 2003, 688 p. (in Russian).

16. **Stoney G. G.** The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1909, vol. 82, pp. 172–175.

17. Zima V. N. Tekhnika sredstv svyazi, 1986, vol. 1 (18), pp. 49-51 (in Russian).

18. Raskatov V. M., Chuenkov V. S., Bessonova N. F., Veis D. A. *Mashinostroitel'nye materialy: Kratkii spravochnik* (Engineering materials: Brief references), Moscow, Mashinostroenie, 1980, 511 p. (in Russian).

19. Khass G., Tun R. E. Fizika tonkikh plenok (Physics of thin films), Moscow, Mir, 1968, vol. 3, 331 p.

20. Lee C. H., Guo F. G., Chu C. C. The Thickness Dependent of Optical Properties, Resistance, Strain and Morphology of Mo Thin Films for The Back Contact of CIGS Solar Cells, *Chinese Journal of Physics*, 2012, vol. 50, no. 2, pp. 311–321.

21. Carneiro J. O., Teixeira V., Portinha A., Vaz F., Ferreira J. A. A real time scale measurement of residual stress evolution during coating deposition using electric extensiometry, *Reviews on Advanced Materials Science*, 2004, vol. 7, pp. 32–40.

22. Seo J. H. Electrochemical Analysis of Sputtered Molybdenum Thin Films on Glass Substrates in Various Acid Solutions, *Journal of the Korean Physical Society*, 2007, vol. 50, pp. 1193–1196.

23. Dhar N., Chelvanathan P., Zaman M., Sopian K., Amin N. An Investigation on Structural and Electrical Properties of RF—Sputtered Molybdenum Thin Film Deposited on Different Substrates, *Energy Procedia*, 2013, vol. 33, pp. 186–197.

24. Baumgartel L., Kim E. S. Experimental Optimization of Electrodes for High Q, High Frequency HBAR, *IEEE International Ultrasonics Symposium*, 2009, pp. 2107–2110.

25. Thornton J. A., Hoffman D. W. Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films*, 1989, vol. 171, pp. 5–31.

26. Wei L., Yan-Min Z., Xing-Jiang L., Jian-Ping A., Yun S. Thickness optimization of Mo films for Cu(InGa)Se₂ solar cell applications, *Chinese Physics B*, 2011, vol. 20, pp. 1–5.

Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

УДК 621.372.8

Н. В. Масальский, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-исследовательский институт системных исследований, г. Москва, e-mail: volkov@niisi.ras.ru

СИНТЕЗ МОДУЛЯЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНЫХ *p-i-n* УСТРОЙСТВ

Поступила в редакцию 20.04.2015

Осуждаются вопросы синтеза модуляционных характеристик, в частности потребляемой мощности и времени переключения, нанофотонных электрооптических модуляторов, выполненных на основе технологии "кремний на изоляторе". С помощью численного моделирования анализируются ключевые параметры устройства в широком диапазоне топологических параметров для достижения оптимальных модуляционных характеристик.

Ключевые слова: кремниевая фотоника, оптический волновод, структура "кремний на изоляторе", p-i-n электрооптический модулятор, время переключения

Введение

Оптические перестраиваемые волноводные устройства — модуляторы и переключатели относятся к числу наиболее востребованных фотонных устройств, работающих на основе спектрального уплотнения, от которых зависит дальнейшая возможность повышения ключевых параметров интегральных оптических схем (ИОС) и телекоммуникационных систем [1-3]. Для повышения их конкурентоспособности, например для снижения стоимости одного информационного канала, необходимо развитие новых подходов к разработке элементной базы на основе совмещения планарной технологии интегральной оптики и тонкопленочной технологии "кремний на изоляторе" (КНИ), которая характеризуется высоким потенциалом для производства коммерчески доступных ИОС и оптоэлектронных устройств [1, 2].

Как известно, методы модуляции для кремниевых устройств базируются либо на электрооптическом или термооптическом эффектах. Для достижения высоких частот модуляции (до нескольких десятков гигагерц) требуются электрооптические устройства. В этом случае методы модуляции базируются на эффекте дисперсии свободных носителей [4], поскольку в ненапряженном чистом

кристаллическом кремнии отсутствует линейный электрооптический эффект (эффект Покельса), а вследствие нелинейных эффектов — эффекта Франца-Келдыша и эффекта Керра показатель преломления изменяется очень незначительно. Изменение концентрации свободных носителей в электрооптических устройствах может быть получено различными способами. С этой целью можно использовать *p-i-n* или МОП-структуры [2, 5]. По сравнению с другим популярным классом модуляторов на основе ниобата лития исследуемые устройства имеют много преимуществ, таких как низкий уровень потребляемой мощности (в пределах 1 Вт), наноразмерная миниатюризация, высокая пропускная способность (полоса частот модуляции свыше 100 ГГц) и широкие технологические возможности для интеграции с другими оптоэлектронными устройствами на одном чипе. Следует также отметить, что хотя вследствие термооптического эффекта изменение реального оптического показателя преломления кремния довольно значительное, однако термооптический эффект сравнительно медленный и может использоваться только для частот модуляции в пределах до 1 МГц [6].

Неоспоримым преимуществом *p-i-n*-конфигурации является то, что носители могут быть инжектированы в большую внутреннюю область волновода, чтобы максимизировать перекрытие между оптической модой и распределением неравновесного заряда в волноводе, увеличив таким образом эффективное изменение показателя преломления [3]. Однако при разработке устройства необходимо учесть, что высоколегированные области не должны значительно влиять на оптическое ограничение и вызывать чрезмерные потери. Кроме того, мощность, требуемая для изменения показателя преломления, должна быть низкой, а также необходимо, чтобы ее уровень минимизировал термооптический эффект.

Совместное применение КНИ-технологии и технологии интегральной оптики открывает возможность реализации высокоэффективной оптической модуляции. Для моделирования характеристик нанофотонного *p-i-n*-КНИ-модулятора необходимо совместное решение уравнений Пуассона и непрерывности, описывающих транспорт электронов и дырок в полупроводниковой части устройства, и вместе с тем решение уравнения Максвелла для гребенчатого волновода, которое описывает распространение оптического пучка через него [2, 5]. Анализируемые нанофотонные устройства являются высокотехнологичными и дорогостоящими, поэтому их моделирование на физическом уровне важно как для понимания физических процессов, протекающих в них, так и для оптимизации их параметров в целях достижения оптимальных характеристик. На основе компьютерного моделирования в данной работе исследуется возможность оптимизации параметров наноразмерных электрооптических волноводных *p-i-n* модуляторов, которые потенциально позволят реализовать высокоэффективную оптическую модуляцию.

1. Топология структуры модулятора

Поперечное сечение *p-i-n*-КНИ-модулятора приведено на рис. 1. Его волноводная часть — это гребенчатый волновод *1* с высотой *H* и апертурой *W*,



Рис. 1. Поперечное сечение *p-i-n* КНИ волноводной структуры: 1 -кремниевый гребенчатый волновод; 2 -погруженный оксид SiO₂; 3 -подложка; 4 -высоколегированные области Fig. 1. The cross-section of *p-i-n* SOI of a waveguide structure: 1 -silicon ridged waveguide; 2 -submerged SiO₂ oxide; 3 -substrate; 4 -highly alloyed regions

расположенный на толстом слое погруженного окисда кремния SiO₂ (2). Высота гребня h_r и высота основания h_s гребенчатого волновода связаны соотношениями $H = h_r + h_s$ и $h_r \gg h_s$. Оптическое ограничение обеспечивается погруженным оксидом 2 и плакирующим слоем SiO₂, который покрывает всю структуру (не показан на рис. 1). В полосковом основании гребенчатого волновода 1 относительно каждой боковой грани гребня сформированы высоколегированные *p*+ и *n*+ области 4 с концентрацией $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Расстояние от этих областей до соответствующих боковых граней гребня обозначено как *l*_s. В результате апертура волновода $W = w_r + 2l_s$, где w_r — апертура гребня. Центральная часть волноводной структуры (гребень и часть основания) — низколегированные области. Они легируются примесью *n*-типа с концентрацией $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

2. Результаты моделирования

Исходные физические параметры. Для моделирования характеристик использовали модель концентрации носителей с учетом рекомбинации Шокли — Рида — Холла с предполагаемым временем жизни носителей в центральной части электронов и дырок $t_n = 700$ нс и $t_p = 300$ нс соответственно при базовой концентрации легирования, а также приняты значения основных физических и ряда топологических параметров, свойственных кремниевым электрооптическим модуляторам [2, 5, 8—10], которые приведены ниже:

Длина волны света в вакууме, нм	1552
Температура, К	298
Показатель преломления кремния	3,47
Показатель преломления оксида кремния	1,44
Высота волновода, нм	210
Апертура гребня, нм	300
Толщина погруженного слоя, нм	940
Теплопроводность кремния, $BT(cM \cdot K)^{-1} \dots \dots$	1,55
Теплоемкость кремния, Дж · см ³	1,67

При моделировании предполагалось, что омические контакты — идеальны. Они не вносят дополнительного контактного сопротивления или емкости. Кроме того, электрические контакты функционируют так же как тепловые контакты или теплоотводы.

Модуляционные характеристики. Волноводная структура *p-i-n*-КНИ-модулятора является одномодовой для ТЕ и ТМ поляризаций для разных толщин основания h_s , что подтверждается прямыми расчетами методом ВМР (beam propagation method — метод распространяющихся пучков) [11]. Зависимость интеграла перекрытия оптических полей, соответствующих полосковому волноводу основания и волноводного гребня от толщины основания h_s приведена на рис. 2.

Следует отметить, что значение интеграла перекрытия практически не зависит от значения h_s . Это позволяет сделать вывод, что использование тонкого основания не влияет на распределение моды в гребне волноводной структуры.

Потребляемая мощность является одним из ключевых параметров анализируемого типа устройств. Механизмы, определяющие его значение, находятся в конкурирующих отношениях. Необходимость обеспечить оптимальные инжекционные условия [8], диктует увеличение потребляемой мощности, а минимизация влияния термооптического эффекта достигается снижением потребляемой мощности [6, 10]. Из результатов моделирования следует, что требуемые инжекционные условия обеспечиваются при напряжении прямого смещения U_{dd} в диапазоне между 0,8 и 1,1 В (при напряжении обратного смещения –1 В). В этом случае концентрации инжектированных электронов и дырок практически равны во внутренней области волновода и их распределения одинаковы. При $U_{dd} = 0,82$ В концентрация носителей составляет приблизительно $3,3 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и вызывает изменение реальной части показателя преломления на значение — $1,1\cdot 10^{-3}$

Скорость поверхностной рекомбинации носителей на поверхности раздела между кремниевым волноводом и оксидным покрытием является одним из основных факторов, ограничивающих модуляционные характеристики устройств. Для этих условий на рис. 3 представлена численно рассчитанная характерная зависимость удельной потребляемой мощности от скорости рекомбинации. Из результатов моделирования следует, что для скорости рекомбинации $S_n = S_p = 10^2$ см/с (где S_n , S_p — скорость поверхностной рекомбинации электронов и дырок, соответственно), которая соответствует случаю поверхности волновода, пассивированной термически выращенным SiO₂ [8], при $U_{dd} = 0,82$ В удельная потребляемая мощность возрастает всего в 1,3 раза относительно идеального случая. При этом для случая $S_n = S_p = 10^5$ см/с (поверхностное пассивирование отсутствует), потребляемая мощность резко возрастает по сравнению с идеальным случаем, что также приводит к существенному снижению концентрации инжектированных носителей.

Другим основным механизмом возникновения оптических потерь является перекрытие высоколегированных поглощающих областей (4, см. рис. 1) с волноводной оптической модой. Следовательно, необходимо оптимизировать значение параметра l_s (см. рис. 1). С одной стороны, он должен быть достаточно большим, чтобы уменьшить перекрытие поглощающих областей 4 с волноводной оптической модой. С другой стороны, он должен быть достаточно коротким, чтобы минимизировать по-



Рис. 2. Зависимость интеграла перекрытия оптических полей ребра и основания от h_s

Fig. 2. The dependence of the overlap integral of optical fields on the edge and bottom $h_{\rm s}$



Рис. 3. Нормированная зависимость удельной потребляемой мощности от скорости поверхностной рекомбинации (в логарифмическом масштабе)

Fig. 3. The normalized dependence of specific power consumption on surface recombination velocity in logarithmic scale)

требляемую мощность и время переключения. Точно так же толщина основания h_s должна быть достаточно тонкой, чтобы обеспечить высокое боковое оптическое ограничение и уменьшить перекрытие областей 4 с оптическим полем, но достаточно толстой, чтобы упростить его практическую реализацию. На рис. 4 представлены результаты моделирования зависимости оптических потерь вследствие поглощения носителей как функция l_s для различных значений h_s .

Следует отметить, что для $l_s < 50$ нм уровень потерь высок — от 37 до 59 дБ/см во всем диапазоне рассматриваемых значений h_s . Это объясняется тем, что близость областей 4 к гребню увеличивает их перекрытие с оптической модой. Вместе с тем потери значительно ниже, когда легированные области отодвинуты от боковой грани гребня. Например, при $l_s = 200$ нм потери оцениваются в



Рис. 4. Зависимость оптических потерь от l_s при разных h_s : $1 - h_s = 50$ нм; $2 - h_s = 30$ нм; $3 - h_s = 20$ нм

Fig. 4. The dependence of the optical losses from l_s at different h_s : $1 - h_s = 50 \text{ nm}, 2 - h_s = 30 \text{ nm}; 3 - h_s = 20 \text{ nm}$



Рис. 5. Зависимость суммарного времени переключения t_s от апертуры ребра w_r при $h_s = 20$ нм

Fig. 5. The dependence of the total switching time t_s from the aperture of edge w_r at $h_s = 20$ nm

22...23 дБ/см в режиме ON (инжектирование носителей). Результаты на рис. 4 также иллюстрируют, что потери увеличиваются с увеличением h_s для данного l_s . Это происходит вследствие того, что, чем более толстое основание, тем большая часть оптического поля накладывается на высоколегированные области, увеличивая потери. Это увеличение возрастает с ростом параметра h_s в результате большей площади поглощения инжектированных носителей. В режиме OFF (носители не инжектированы) уровень потерь ниже примерно на 20 дБ/см. Полученные результаты показывают, что с оптической точки зрения значение параметра h_s должно быть меньше или равно 30 нм. При практической реализации толщиной основания можно точно управлять с помощью термического оксидирования после процесса травления гребня.

Время переключения устройства из состояния в состояние определяется процессами либо диффузии, либо удаления носителей из внутренней области волноводной структуры. Для изменения показателя преломления считаем, что время включения *t*_{ON} — это время, требуемое для его изменения от 10 до 90 % его максимального абсолютного значения. Аналогично, время выключения toFF определено как время, необходимое для его изменения от 90 до 10 % его максимального абсолютного значения. Для модельного случая структуры с $h_s = 20$ нм и $l_s = 100$ нм для переключающего импульса напряжения в состояние ON с параметрами $U_{\rm OFF} = -1$ В и $U_{\rm ON} = 0.82$ В значения $t_{\rm ON}$ и $t_{\rm OFF}$ составляют 0,84 и 0,14 нс. Суммарное время t_s $(t_s = t_{ON} + t_{OFF})$ составляет менее 1 нс. Потребляемая статическая мощность составляет 1,45 Вт/м.

Масштабирование параметра w_r позволяет уменьшить суммарное время t_s перехода OFF-ON-OFF за счет повышения локализации поля оптической моды. Однако такое масштабирование возможно только в ограниченном диапазоне значений, который связан с нарушением оптимальных условий распространения оптической моды в волноводе и в конечном итоге с ее отсечкой. На рис. 5 представлены результаты моделирования данной зависимости. В предельном случае суммарное время t_s составляет менее 0,64 нс, потребляемая статическая мощность — 1,15 Вт/м.

В предельном случае топологических параметров повышение температуры модулятора происходит во время перехода из ОN-состояния в OFFсостояние, в результате значительного увеличения переходного обратного тока. Пиковое значение температуры составляет 0,32 К. Процесс совершается броском (резким подъемом и плавным спадом практически до первоначального уровня) за время ~1 нс. Это подтверждает предположение о незначительном влиянии термооптического эффекта во время переключения устройства.

Заключение

Рассмотрены вопросы синтеза модуляционных характеристик наноразмерного волноводного электрооптического p-*i*-n-модулятора на структуре "кремний на изоляторе". С помощью численного моделирования исследованы его характеристики и рассмотрены пути их оптимизации. Показано, что масштабирование топологических размеров гребенчатого волновода позволяет существенно снизить потребляемую мощность и обеспечить общее время переключения менее 1 нс при приемлемых оптических потерях и незначительном термоопти-

ческом эффекте. Для конфигурации волноводной структуры с апертурой 400 нм и высотой 210 нм, с апертурой гребня 200 нм и высотой основания 20 нм для импульсного переключения управляющего напряжения –1 В и 0,82 В время переключения составляет менее 0,64 нс и потребляемая мощность равна 1,15 Вт/м. Эти характеристики делают проанализированную конфигурацию очень перспективной для реализации основанных на наноразмерных волноводных КНИ-структурах активных элементов и представляют важный шаг в разработке ИОС с повышенной степенью интеграции и низким потреблением питания.

Список литературы

1. **International** technology roadmap for semiconductor 2014 edition. URL: http:// public.itrs.net.

 Soref R. The past, present, and future of silicon photonics // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2006. V. 12. P. 1678–1687.
 Ahn J., Fiorentino M., Beausoleil R. G., Binkert N., Davis A.,

Fattal D., Jouppi N. P., McLaren M., Santori C. M., Schreiber R. S., Spillane S. M., Vantrease D., Xu Q. Devices and architectures for photonic chip-scale integration // App. Phys. A. 2009. V. 95. P. 989–997.

4. Soref R., Bennett B. Electro optical effects in silicon // IEEE J. Quantum Electron. 1987. V. QE-23. P. 123–129.

5. Salib M., Liao L., Jones R., Morse M., Liu A., Samara-Rubio D., Alduino D., Paniccia M. Silicon Photonics // Intel Technology Journal. 2004. V. 8. P. 143–160.

6. Cocorullo C., Iodice M., Rendina I., Sarro P. M. Silicon thermo-optical micro-modulator with 700 kHz and 3 dB bandwidth // IEEE Photon. Technol. Lett. 1995. V. 7. P. 363–365.

7. Bogaerts W., Baets R., Dumon P., Wiaux V., Beckx S., Taillaert D., Luyssaert B., Campenhout J., Bienstman P., Thourhout D. Nanophotonic waveguides in silicon-on-insulator fabricated with CMOS technology // IEEE J. of Lightwave Technology. 2005. V. 23. P. 401-412. 8. Hewitt P. D., Reed G. T. Improved modulation perform-

8. **Hewitt P. D., Reed G. T.** Improved modulation performance of a silicon *p-i-n* device by trench isolation // J. Lightwave Technol. 2001. V. 19. P. 387–395.

9. **Масальский Н. В.** Характеристики субмикронного фотонного фазового модулятора на структуре "кремний на изоляторе" // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 10. С. 38—42.

10. Cutolo A., Iodice M., Spirito P., Zeni L. Silicon electrooptic modulator based on a three terminal device integrated in a low-loss single-mode SOI waveguide // J. Lightwave Technol. 1997. V. 15. P. 505–511.

11. **Rsoft** Photonic CAD Suite by RSoft Design Group, Inc. URL: http://www.rsoftdesign.com

N. V. Masalsky, Ph. D., Senior Researcher, volkov@niisi.ras.ru Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Synthesis of the Modulated Characteristics of the Nanoscale p-i-n Units

Optical waveguide devices — modulators and switches, are among the most demanded photon devices, with which the further opportunities for improvement of the keyword parameters of the integrated optical circuits and telecommunication systems are connected. Search for new development approaches to the element basis presenting a combination of the planar technology of the integrated optics and the thin-film technology "silicon on an insulator" is necessary for improvement of their competitiveness.

The silicon device methods of electrooptical modulation are based on the effect of dispersion of the free carriers, the density of which depends on the level of the applied voltage. In operation the prospects of application of p-i-n of electrooptical modulators made on the basis of the "silicon on an insulator" technology were discussed. In comparison with the other classes of modulators on the basis of lithium niobate, the researched devices potentially have a number of advantages, such as a low level of power consumption (within 1 W), nanoscale miniaturization, and high throughput (modulation frequency band over 100 GHz).

The researched nanophotonic devices are hi-tech and expensive. Their simulation at the physical layer is important both for understanding of the physical processes going on in them and for optimization of their parameters for the purpose of achievement of the optimal characteristics. On the basis of a computer simulation in this operation a possibility of optimization of the parameters of the nanoscale electrooptical p-i-n of the waveguide modulators was researched, which potentially will allow us to realize highly effective optical modulation.

The optimized configuration of the waveguide structure has an aperture equal to 400 nm and height equal to 210 nm, a rib aperture equal to 200 nm and the height of the base equal to 20 nm, for impulse switching of the control voltage of -1 V and 0,82 V the switching time is less than 0,64 ns and the power consumption is 1,15 W/m. These characteristics make the analyzed configuration very promising for implementation of the structures of the active elements based on a nanoscale silicon on an insulator waveguide and represent an important step in the development of the optical integrated circuits with improved integration scale and low power consumption.

Keywords: silicon photonic, optical waveguide, silicon-on-insulator structure, p-i-n electrooptical modulator, delay time Introduction

Introduction

The adjustable optical waveguide devices — the modulators and the switches belong to the most popular photonic devices operating on the basis of wavelength division multiplexing, which determine the possibility of increasing of the key parameters of the integrated optical systems (IOS) and telecommunication systems [1-3]. The new approaches in development of the element base based on a combination of planar integrated optics technology and thin-film technology "silicon on insulator" (SOI), which is characterized by a high potential for production of the commercially available IOS and optoelectronic devices are needed to improve their competitiveness, for example, to reduce the cost of one information channel [1, 2].

The modulation techniques for silicon devices are based on electric or thermo-optical effect. The electro-optical devices are required to achieve the high-frequency modulation

(several tens of gigahertz). In this case, the modulation methods are based on the effect of the dispersion of free carriers [4], as far as the linear electro-optic effect (Pockels) is absent in the relaxed pure crystalline silicon, as well as the refractive index changes slightly as a result of non-linear effects (Franz-Keldysh and Kerr). The change in concentration of the free carriers in the electrooptical devices can be obtained by various ways. P-i-n or MOS structures could be used for this purpose [2, 5]. In comparison with the modulators based on lithium niobate, the studied devices have such advantages as low power consumption (within 1 W), nanosized miniaturization, high bandwidth (modulation bandwidth above 100 GHz), and broad technological capabilities for integration with other optoelectronic devices in a single chip. It should also be noted that due to the thermo-optical effect, the change of the optical refractive index of the silicon is quite significant, but the thermo-optical effect is relatively slow and can only be used for modulation frequencies below 1 MHz [6].

The advantage of p-*i*-n configuration is that the carriers can be injected into a large interior region of the waveguide to maximize the overlap between the optical mode and distribution of the non-equilibrium charge in it, increasing the effective change of the refractive index [3]. However, it should be noted that the high-alloy regions should not significantly affect the optical limit and cause the excessive losses. Also, the power needed to change the refractive index should be low, as well as it should minimize the level of thermo-optical effect.

The combined use of SOI and integrated optics technologies opens up the possibility of implementing of high-performance optical modulation. The simulation of the characteristics of nanophotonic *p-i-n* SOI modulator needs a joint solving of the Poisson and continuity equations describing the transport of electrons and holes in the semiconductor part of the unit and at the same time it needs solving of the Maxwell equation for the ridged waveguide, which describes the distribution of the optical beam through it [2, 5]. The analyzed nanophotonic devices appear as technology intensive and expensive, so their simulation on a physical level is important for understanding of the physical processes taking place in them and for optimization of the parameters to achieve optimal characteristics.

The possibility to optimize the parameters of nanoscale electro-optical waveguide p-*i*-n modulators that will deliver high-performance optical modulation is studied in the paper on the basis of computer simulation.

1. The topology of the structure of the modulator

The cross section of the *p-i-n* SOI modulator is shown in fig. 1. Its waveguide part is a ridged waveguide (1) with a height *H* and aperture *W*, which is located on a thick layer of submerged silicon oxide SiO₂ (2). The heights of the ridge h_r and of the base of h_s of the ridged waveguide are related by the formulas: $H = h_r + h_s$ and $h_r \gg h_s$. The optical limitation is provided by submerged oxide 2 and the cladding layer of SiO₂, covering the entire structure (not shown in fig. 1). The highly alloyed *p*+ and *n*+ regions (4) with a concentration of 5×10^{19} cm⁻³ are formed in the strip-line base of the ridged waveguide (1) relative to the side face of each ridge. The distance from these areas to the corresponding side faces of the ridge is designated as l_s . As a result, the aperture of the

waveguide $W = w_r + 2l_s$, where w_r — the aperture of a ridge. The central part of the waveguide structure (ridge and part of the base) are low-doped regions. They are doped with *n*-type impurity with a concentration of 1×10^{15} cm⁻³.

2. The results of simulation

The initial physical parameters. The model of the carriers concentration taking into account the recombination of Shock-ley-Read-Hall with the expected lifetime of the carriers in the central area of the electrons and holes of $t_n = 700$ ns and $t_p = 300$, respectively, at the base doping concentration was used for simulation. The values of basic physical and a number of topological parameters inherent to the silicon electro-optic modulators were assumed [2, 5, 8–10].

The wavelength of light in a vacuum, nm	1552
Temperature, K	298
The refractive index of silicon	3,47
The refractive index of the silicon oxide	1,44
The height of the waveguide, nm	210
The aperture of a ridge, nm	300
The thickness of the embedded layer, nm	940
The thermal conductivity of silicon, $W \cdot (cm \cdot K)^{-1} \dots$	1,55
The heat capacity of silicon, $J \cdot cm^3 \dots \dots \dots \dots$	1,67

It was assumed during the simulation that the ohmic contacts are ideal. They do not bring in additional contact resistance or capacitance. In addition, the electrical contacts function also as heat contacts or heat sinks.

Modulation characteristics. The waveguide structure of p-i-n-SOI modulator appears a single-mode for TE- and TM-polarizations for different thicknesses of the base h_s , which is confirmed by direct calculations with beam propagation method [11]. The dependence of the overlap integral of the optical fields corresponding to the stripe-line waveguide base and the waveguide ridge on the thickness of the base h_s is shown in fig. 2.

It should be noted, that the overlap integral is essentially independent of h_s . This allows to suggest that the use of a thin base does not affect the distribution of mode in the ridge of the waveguide structure.

Power consumption is one of the key parameters of the devices of analyzed type. The mechanisms defining it are in competitive relationship. The need for optimum injection conditions [8] dictates an increase in power consumption, as well as the minimization of the impact of thermo-optical effect becomes achieved by reduction of power consumption [6, 10]. From the simulation it follows, that the required injection conditions are provided in the forward-bias voltage U_{dd} in the range between 0,8 and 1,1 V (at reverse-bias voltage -1 V). The concentrations of the injected electrons and holes are almost equal in the inner region of the waveguide and their distribution are equal. When $U_{dd} = 0.82$ V, the carrier concentration is approximately equal to $3.3 \cdot 10^{17}$ cm⁻³, and it causes a change in the real part of the refractive index on $1.1 \cdot 10^{-3}$.

The rate of carriers recombination at the interface between the silicon waveguide and the oxide coating is one of the major factors limiting the modulation characteristics of the devices. The calculated characteristic dependence of the specific power consumption of the recombination rate is shown for these conditions (fig. 3). From the simulation follows, that the specific power consumption increases only 1,3 times compared to the ideal case at the recombination rate $S_n = S_p = 10^2$ cm/s (where S_n , S_p — the rate of surface recombination of electrons and holes), which corresponds to the case of waveguide surface, passivated with thermally grown SiO₂ [8] at $U_{dd} = 0.82$ V. For $S_n = S_p = 10^5$ cm/s (surface passivation is absent), the power consumption dramatically increases in comparison to the ideal case, which also leads to a substantial reduction in the concentration of injected carriers.

Another major mechanism of occurrence of optical losses is the overlap of highly-alloyed absorbing regions (4, see fig. 1) with the waveguide optical mode. Therefore, it is necessary to optimize the setting l_s (see fig. 1). On the one hand, it should be large enough to reduce the overlap of the absorbing regions 4 of the waveguide optical mode. On the other hand, it should be short enough to minimize the power consumption and the switching time. Similarly, the thickness of the base h_s should be thin enough to provide high lateral optical restraint and to reduce the overlap of the regions (4) with the optical field, but thick enough to facilitate its practical implementation. Fig. 4 shows the results of simulation of the dependence of optical losses in consequence of absorption of the carriers as a function l_s for various h_s .

It should be noted that for $l_s < 50$, the loss rate is high - from 37 to -59 dB/cm over the entire range of considered $h_{\rm s}$. This results from the fact that the proximity of areas (4) to the ridge increases their overlap with the optical mode. However, the losses are considerably lower when doped regions are moved from the side face of the ridge. For example, at $l_s = 200$ nm the estimated loss are estimated on 22...23 dB/cm in ON mode (injecting of carriers). Fig. 4 also shows that the losses increase with increasing of h_s for the given l_{s} . This results from the fact that the thicker the base, the most part of the optical field overlaps on the high alloyed fields, increasing the losses. This increase increases with increasing of h_s as a result of a greater area of absorption of injected carriers. In the OFF mode (the carriers were not injected), the loss rate is less for about 20 dB/cm. The results show that from the optical viewpoint, the parameter $h_{\rm e}$ should be less or equal to 30 nm. In the practical realization, the thickness of the base can be controlled by thermal oxidation after etching of the ridge.

The device's switching time is determined by the diffusion or removal of the carriers from the interior area of the waveguide structure. To modify the refractive index, let's believe that the switching-on time $t_{\rm ON}$ is required to change from 10 to 90 % of its maximum absolute value. Similarly, the switching-off time $t_{\rm OFF}$ is defined as the time to change it from 90 to 10 % of its maximum value. The values of $t_{\rm ON}$ and $t_{\rm OFF}$ compose 0,84 and 0,14 ns for the model case of the structure with $h_s = 20$ nm and $l_s = 100$ nm for the switching voltage pulse to ON-state with the parameters $U_{\rm OFF} = -1$ V and $U_{\rm ON} = 0,82$ V. The total time t_s ($t_s = t_{\rm ON} + t_{\rm OFF}$) is less than 1 ns. The consumed static power is 1,45 W/m.

The scaling of w_r allows to reduce the total transition time t_s OFF-ON-OFF by increasing of the localization of the field of the optical mode. However, such scaling is possible only in a limited range, which is associated with disturbance of the optimum conditions of distribution of the optical mode in a waveguide and ultimately to its cutoff. Fig. 5 shows the results of simulation of such dependence. In the extreme case, the total time t_s is less than 0,64 ns, the consumed static power is 1,15 W/m.

In the limiting case of the topological parameters, the rise of the temperature of the modulator occurs during transition from ON- to OFF-state due to the significant increase in the transient reverse current. The peak temperature is 0,32 K. The process is done by a throw (a sharp rise and gradual decline near to its original level) during ~1 ns. This confirms the assumption about a limited impact of the thermo-optical effect during switching of a device.

Conclusion

The synthesis of the modulation characteristics of the nanoscale waveguide of electro-optical p-i-n modulator on SOI structure was reviewed. Its characteristics and the ways of their optimization were studied by the simulation. It was shown that the scaling of topological sizes of the ridged waveguide allows to reduce power consumption and to provide a common switching time less than 1 ns at acceptable optical losses and negligeable thermo-optical effect. To configure the waveguide structure with the aperture of 400 nm and the height of 210 nm, with the aperture of the ridge of 200 nm and the height of the base of 20 nm for pulse switching of the control voltage of -1 V and 0,82 V, the switching time was less than 0.64 ns and the power consumption was 1.15 W/m. These characteristics make the analyzed configuration promising for active elements based on nanoscale waveguide SOI structures and represent an important step in the development of IOS with high integration rate and low power consumption.

References

1. *International* technology roadmap for semiconductor 2014 edition. URL: http://public.itrs.net.

2. Soref R. The past, present, and future of silicon photonics. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2006, vol. 12. P. 1678–1687.

3. Ahn J., Fiorentino M., Beausoleil R. G., Binkert N., Davis A., Fattal D., Jouppi N. P., McLaren M., Santori C. M., Schreiber R. S., Spillane S. M., Vantrease D., Xu Q. Devices and architectures for photonic chip-scale integration. *App. Phys. A.* 2009, vol. 95, pp. 989–997.

4. Soref R., Bennett B. Electro optical effects in silicon. *IEEE J. Quantum Electron*, 1987, vol. QE-23, pp. 123–129.

5. Salib M., Liao L., Jones R., Morse M., Liu A., Samara-Rubio D., Alduino D., Paniccia M. Silicon Photonics. *Intel Technology Journal*. 2004, vol. 8, pp. 143–160.

6. Cocorullo C., Iodice M., Rendina I., Sarro P. M. Silicon thermo-optical micro-modulator with 700 kHz and 3 dB bandwidth. *IEEE Photon. Technol. Lett.* 1995, vol. 7, pp. 363–365.

7. Bogaerts W., Baets R., Dumon P., Wiaux V., Beckx S., Taillaert D., Luyssaert B., Campenhout J., Bienstman P., Tbourhout D. Nanophotonic waveguides in silicon-on-insulator fabricated with CMOS technology. *IEEE J. of Lightwave Technology*. 2005, vol. 23, pp. 401–412.

8. **Hewitt P. D., Reed G. T.** Improved modulation performance of a silicon *p-i-n* device by trench isolation. *J. Lightwave Technol.* 2001, vol. 19, pp. 387–395.

9. **Masalsky N. V.** Harakteristiki submikronnogo fotonnogo fazovogo moduljatora na strukture "kremnij na izoljatore" (Characteristics of the submicronic photon phase modulator on structure "silicon on an insulator") // Nano and microsystem technique. 2013. No. 10. P. 38–42 (in Russian).

10. Cutolo A., Iodice M., Spirito P., Zeni L. Silicon electrooptic modulator based on a three terminal device integrated in a low-loss single-mode SOI waveguide. *J. Lightwave Technol.*, 1997, vol. 15, pp. 505–511.

11. **Rsoft** Photonic CAP Suite by Rsoft Design Group, Inc. URL: http://www.rsoftdesign.com

Элементы MHCT *M*icro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 537.9

А. Ф. Белянин¹, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр., **М. И. Самойлович**¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., **В. В. Борисов**², ведущий программист, **Н. И. Сушенцов**³, канд. техн. наук, доц., зав. кафедрой, **М. А. Тимофеев**², канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., **А. А. Пилевский**², науч. сотр.,

О. А. Беляев⁴, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр.

¹ Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш", г. Москва, E-mail: samoylovich@cnititm.ru

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва

³ Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола

⁴ Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва

НЕНАКАЛИВАЕМЫЕ КАТОДЫ НА СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ НИТРИДОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поступила в редакцию 11.03.2015

Рассмотрены условия формирования слоистых структур на основе наноструктурированных пленок нитридов (TiN, ZrN, AIN) и углеродных материалов с использованием тонкопленочной технологии. Изучено строение пленок методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показаны результаты испытаний и использования разработанных слоистых структур в ненакаливаемых катодах.

Ключевые слова: нитридные и углеродные пленки, автоэмиссионные катоды, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Введение

Перспективы применения устройств эмиссионной электроники, обладающих улучшенными характеристиками, связаны с разработкой слоистых ненакаливаемых (автоэмиссионных) катодов, содержащих слои, включающие нанокристаллические и некристаллические упорядоченные фазы углерода (графен, нанотрубки, наностенки и др.) [1-6]. Наиболее перспективными для создания автоэмиссионных катодов считаются углеродные пленки, сформированные, преимущественно, пластинчатыми формами кристаллитов графита, которые в литературе называют углеродными наностенками [1-3]. Проблемы применения в автоэмиссионных катодах подобных углеродных наностенок связаны с изменениями их морфологии в процессе эксплуатации и, как следствие, деградацией параметров катодов на их основе. При использовании слоев электропроводящих нитридов, нанесенных на подложку, за счет изменения межфазного взаимодействия углеродных фаз с подложкой можно увеличить адгезионную прочность углеродных пленок, а также влиять на их морфологические особенности [7]. При нанесении на углеродные наностенки пленок нитридов, реализующих защиту эмитирующих графитовых пластин от окисления, возможна стабилизация эмиссионных параметров катодов и снижение скорости их старения. Кроме того, предполагается, что нанесение пленок нитридов на углеродные наностенки может уменьшать порог автоэмиссии до значений менее 2 В/мкм, например, известно [4], что нанесение пленок MgO на углеродные наностенки снижает порог эмиссии.

Цель настоящей работы — изучение влияния строения слоистых структур на основе пленок нитридов и углеродных материалов на характеристики автоэмиссионных катодов, изготовленных на их основе.

Формирование слоистых структур

Для создания слоистых структур на подложках из Si (КДБ-10) толщиной 0,4 мм осаждали углеродные пленки и пленки нитридов (TiN, ZrN и A1N). Предварительно подложки из Si очищали в тлеющем разряде; давление Ar в вакуумной камере P = 1...5 Па; напряжение на подложке 600...1000 В; длительность обработки 5...10 мин; температура подложки $T_{\Pi} = 350$ °С. Пленки ТіN и ZrN, используемые при создании слоистых структур вида Si/TiN и Si/ZrN, формировали методом дугового разряда при следующих условиях: $T_{\Pi} = 330...430$ °С; ток испарителей из Тi, Zr 100...120 A; напряжение на подложке 200...220 В; давление N₂ P = 0,5 Па. После осаждения пленок подложки охлаждали в среде N₂ при P = 10...50 Па.

Углеродные пленки получали из газовой фазы методом тлеющего разряда. Предварительно на сформированных дуговым разря-

дом слоистых структурах вида Si/TiN и Si/ZrN создавали затравочные частицы (C₃) бомбардировкой ионами H⁺ и C_xH⁺_y в BЧ-разряде. Углеродные пленки (создание структур Si/TiN/C₃/C и Si/ZrN/C₃/C) формировали при следующих параметрах: рабочий газ — 1,5...4 об. % CH₄ + H₂; $P > 10^4$ Па; мощность разряда — 1...5 кВт; $T_{\Pi} = 570...1030$ °C. Перед началом процесса формирования углеродных пленок структуры Si/TiN/C₃ и Si/ZrN/C₃ обрабатывали в плазме H₂.

Пленки нитридов А1 и Ті на слое углерода формировали методом реактивного магнетронного распыления. Пленки A1N, легированного Мо (AlN:Mo), получали распылением составных мишеней Al + Mo [8] (площадь Мо занимала ~0,4 % площади области распыления мишени из Al) при следующих условиях: состав газовой смеси Ar + 50 об. % N₂; P = 1 Па; расстояние между мишенью и подложкой 30...60 мм; напряжение ВЧ-разряда 200...350 В; мощность разряда 700 Вт; значение электрического смещения на подложкодержателе 20...45 В; ток анода 1...1,4 А; $T_{\Pi} = 500$ °C. Скорость осаждения V ≈ 2 мкм/ч. Пленки TiN получали при следующих условиях: состав газовой смеси Ar + 10 об. % N₂; напряжение 220 В; ток 1,5 А; $P = 1 \Pi a; T_{\Pi} = 500$ °C; $V \approx 2,5$ мкм/ч. Формировали слоистые структуры вида Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN.

Строение пленок

Состав и строение пленок исследовали с использованием растровых электронных микроскопов (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87 и Carl Zeiss Leo 1430 VP, оснащенного энергетическим дисперсионным спектрометром (ЭДС); лазерного (линия 632,8 нм He-Ne лазера) микрорамановского спектрометра Lab Ram HR 800 (HORIBA Jobin-Yvon) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC.



Методом ЭДС проведен анализ поверхностей пленок TiN, ZrN и AlN:Мо, полученных на подложках из кремния. ЭДС-анализ пленок TiN и ZrN, полученных методом дугового разряда, показал следующее распределение элементов (в мас. %) по поверхности: для TiN — 9,9...33,3 % N и 64,7...78,5 % Ti; для ZrN — 4,8...23,0 % N, 12,5...92,6 % Zr, 1,6...3,9 % O и ~7,7 % С. Анализ состава пленок TiN, полученных магнетронным распылением, показал следующее содержание элементов: 16,7...17,2 % N и 18,6...19,4 % Ti; 62,8...63,1 % Si. Состав поверхности пленок AlN:Мо следующий: 10,8...11,3 % N; 5,8...6,8 % Al; 14,4...17,6 % Mo; 55,5...60,4 % Si; 8,6...8,8 % O.

На спектрах комбинационного рассеяния (КР), полученных для слоистых структур Si/TiN и Si/ZrN, наблюдали размытые полосы на частотах, отвечающих рамановскому сдвигу Δv , равному 226, 317, 426, 559, 832 и 1134 см⁻¹ для TiN (рис. 1, *a*, кривая *1*), и 178, 231, 343, 495 и 717 см⁻¹ для ZrN (рис. 1, *b*, кривая *1*). Отсутствие узких полос на спектрах КР может быть связано со структурным разупорядочением полученных пленок, обусловленным высокой концентрацией вакансий азота, которые вызывают искажение ближайших координационных сфер [10].

При ВЧ-обработке пленок TiN и ZrN ионами H^+ и $C_x H_v^+$ (создание затравочных частиц) форми-



Puc. 1. Спектры KP, полученные от слоистых структур Si/TiN (a) и Si/ZrN (b) до (1) и после (2) формирования затравочных частиц (структуры Si/TiN/C₃ и Si/ZrN/C₃) Fig. 1. The Raman spectra of the layered structures Si/TiN (a) and Si/ZrN (b) before (1) and after (2) of seed particles forming $(Si/TiN/C_3 \text{ and } Si/ZrN/C_3 \text{ structures})$



Рис. 2. Строение (РЭМ) поверхностей структур: Si/TiN/C₃ (a) и Si/TiN/C₃/C (b) Fig. 2. The structure (SEM) of the surface of structures: Si/TiN/C₃ (a) and Si/TiN/C₃/C (b)

руются зародыши в виде конусов высотой ~20 нм и плотностью размещения на подложке ~ $2 \cdot 10^{10}$ см⁻² (рис. 2, а), при этом изменяется состав и строение поверхности слоистой структуры, что отражается на спектрах КР (см. рис. 1, кривые 2), в частности, появление полос графита при 1330...1335 см⁻¹ (уширение полос $\Delta v_{1/2} \sim 150 \text{ см}^{-1}$) и 1614...1618 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} \approx 57...73 \text{ см}^{-1}$). Некоторые полосы относятся к оксинитриду циркония (ZrN_xO_y) [11]. На рис. 1, bпоказаны особенности спектров КР поверхностного слоя при изменении состава пленок от ZrN до ZrO₂. В спектре KP ZrN преобладает асимметричная полоса при $\Delta v = 495$ см⁻¹, а в области низких частот — две полосы при Δv , равном 178 и 231 см⁻¹ (см. рис. 1, *b*, кривая *1*). Спектр ZrO₂ (см. рис. 1, *b*, кривая 2) состоит из нескольких полос, характерных для моноклинной фазы ZrO₂.

После формирования затравочных частиц анализ состава поверхностей слоистых структур Si/TiN/C₃ и Si/ZrN/C₃ показал перераспределение элементов по поверхности подложки в следующих пределах: для TiN — 49,7...55,4 % N и 44,1...50,3 % Ti; 3,5...3,8 % O; 19,7...25,3 % C; 1,6...76,3 % Si; для ZrN — 23,2...30,6 % Zr; 53,1...63,0 % O; 12,5...16,2 % C. Азота в поверхностном слое структуры Si/ZrN/C₃ не обнаружено. Фаза ZrO₂ занимает тонкий слой поверхности, поэтому электрическое сопротивление слоистых структур Si/TiN и Si/ZrN по нормали к поверхности слоистых структур остается низким и составляет ~109,3 и ~63,5 Ом соответственно.

С использованием рентгеновской дифрактометрии показано, что синтезированные углеродные пленки представляют смесь рентгеноаморфных и нанокристаллических фаз углеродных материалов [5, 12, 13]. Концентрация графитовой фазы в многофазных углеродных пленках составляет 95 %. Углеродные пленки слоистых структур типа Si/TiN/C₃/C и Si/ZrN/C₃/C имеют идентичное строение и состоят из изогнутых пластинчатых форм уплощенных по {0001} кристаллитов графита (см. рис. 2, *b*). Пластины, представленные кристаллитами графита пластинчатой морфологии, состоят из слоев графена [12, 13]. Слои в таком кристаллите располагаются относительно друг друга, образуя гексагональную решетку (укладка ... АВ...) [2, 14]. Толщина пластин графита (соответствует размеру областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения L_{OKP}), рассчитанная по формуле Селякова — Шеррера по уширению дифракционных максимумов (0002) на рентгеновских дифрактограммах, составляла $L_{\text{OKP}} = 8,5...9,5$ нм.

Состав и строение нанокристаллических и рентгеноаморфных фаз углеродных пленок однозначно отражается в их спектрах КР [15—18]. На спектрах КР углеродных пленок, состоящих из уплощенных по {0001} кристаллитов графита, наблюдались интенсивные *D*, *G* и 2*D*-полосы при Δv , равных 1340...1343 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 40...50$ см⁻¹); 1590...1591 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 30...45$ см⁻¹) и 2668... ...2673 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 60...70$ см⁻¹) (рис. 3). Одновременно имеются слабые полосы при Δv , равных 233...243, 863...879; 1081...1167 (*x*-полоса); 1612...1627 (*D*'-полоса); 2449...2482 (*x* + *D*-полоса); 2909...2934 (*D* + *G*-полоса) и 3221...3248 см⁻¹ (2*D*'-полоса). Интенсивность полос на спектрах КР, полученных от структур Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C и Si/C₃/C, зависела от условий осаждения [19] (табл. 1).

Размер частиц графита в базисной плоскости (толщина пластин графита), рассчитанный по



Рис. 3. Спектры КР, полученные от структур Si/TiN/C₃/C (1) и Si/ZrN/C₃/C (2)





Рис. 4. Спектры КР, полученные от пленок A1N различной толщины, сформированных на подложках из: a — плавленого кварца (толщина пленки 1,5 мкм, температура подложки 300 °C); b — Si{111} (толщина пленок ~0,2 мкм; температура подложек: 300 °C (1); 350 °C (2); 400 °C (3); 450 °C (4))

Fig. 4. Raman spectra of A1N films of different thicknesses formed on substrates of: a - fused silica (the thickness of 1,5 μ m, the substrate temperature of 300 °C); $b - Si\{111\}$ (the thickness ~0,2 μ m; the substrate temperature: 300 °C (1), 350 °C (2), 400 °C (3); 450 °C (4))



Puc. 5. Спектры КР в диапазонах: 80...940 см⁻¹ (a) и 1040...3260 см⁻¹ (b) автоэмиссионных катодов строения: Si/C (1; 2), Si/C/AIN:Mo Q (3), Si/C/TiN (4) Fig. 5. The Raman spectra in the range: 80...940 сm⁻¹ (a) and 1040...3260 cm⁻¹ (b) of the field emission cathodes of a structure: Si/C (1; 2), Si/C/AIN:Mo (1), Si/C/TiN (4)

соотношению интенсивностей I_D/I_G полос на спектрах КР углеродных пленок в соответствии с формулой $L_a = C(I_D/I_G)^{-1}$, где C — коэффициент, зависящий от длины волны возбуждающего света (для $\lambda = 632,8$ нм, C = 4,4), дает значения $L_a \approx 6,8...8,1$ нм для углеродных пленок слоистых структур Si/TiN/C₃/C и Si/ZrN/C₃/C, что близко к значениям, рассчитываемым по рентгеновским дифрактограммам: $L_{OKP} = 8,5...9,5$ нм. С учетом межплоскостного расстояния графита в направлении (0001), равного 0,335 нм, можно утверждать о наличии в пластинах графита ~20...25 слоев графена.

У пленок AlN, обладающих большой концентрацией поликристаллической сильно текстурированной по (0001) фазы, на спектрах КР наблюдаются полосы при Δν, равных 249 см Рентгеноаморфность приводит к уширению и смещению полос, характерных для кристаллического строения, и появлению дополнительных полос. Спектры КР рентгеноаморфных пленок AlN характеризуются размытыми слабыми полосами при Δv , равных 636...639; 690...692; 780; 789...796 см⁻¹ (рис. 4, b), положение и ширина которых зависят от T_{Π} . Форма и интенсивность полос на спектрах КР отличаются для пленок AlN, сформированных различными методами (методы сублимации, вакуумного испарения и др.) [20-22]. Для нелегированных пленок AlN размер кристаллитов составляет $L_{\text{OKP}} = 35...63$ нм, легированных (AlN:Mo) — $L_{OKP} =$ = 20...50 нм. Продольное сопротивление пленок AlN:Мо при

комнатной температуре составляет $10^4...10^6$ Ом. ЭДС-анализ показал следующий состав пленок AlN толщиной ~0,2 мкм, синтезированных на подложках из Si при различных температурах: для 250 °C — 34,6 % N; 46,2 % Al; 6,5 % O; 12,7 % Si; для 300 °C — 33,5 % N; 51,6 % Al; 8,8 % O; 6,1 % Si; для 350 °C — 32,9 % N; 46,5 % Al; 8,9 % O; 11,7 % Si; для 450 °C — 27,9 % N; 35,6 % Al; 12,2 % O; 24,4 % Si. Наличие Si указывает на островковое строение пленок.

Интенсивности I_D , I_G (отн. ед.) и отношения интенсивностей основных полос спектров КР, полученных от поверхностей слоистых структур

Table 1

Таблица 1

The intensities ID, IG (relative units) and the ratios of the intensities of the main bands of Raman spectra obtained from the surfaces of layered structures

Структура Structure	I _D	I_G	I_D/I_G	I_D/I_{x+D}	I_D/I_{2D}	I_D/I_{D+G}	I_D/I_{2D} ,
Si/TiN/C ₃ /C	576,7	892,7	0,65	11,84	1,18	17,63	16,12
Si/ZrN/C ₃ /C	572,3	1054,2	0,54	10,34	0,98	14,32	13,41
Si/C ₃ /C	581,7	1054,2	0,55	11,40	1,23	14,08	12,99

Таблица 2

Уширение ($\Delta v_{1/2}$) полосы *D* и соотношения интенсивностей *D*, *D'*, *G* и 2*D* полос слоя углерода на спектрах KP, полученных от образцов: Si/C, Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN

Table 2

The broadening $(\Delta v_{1/2})$ of the D-band and the ratio of intensities D, D', G and 2D bands of the carbon layer on the Raman spectra on the samples: Si/C, Si/C/AIN:Mo u Si/C/TiN

Образец Sample	$\Delta v_{1/2} D$	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	I_{2D}/I_D	I_{2D}/I_G
1. Si/C	20,92	0,58	0,25	0,92	0,53
2. Si/C	21,51	0,73	0,29	0,71	0,52
3. Si/C/AIN:Mo	24,35	1,03	0,46	0,36	0,37
4. Si/C/TiN	23,64	0,84	0,51	0,53	0,45

На спектрах КР, полученных для слоистых структур Si/C/AlN:Мо и Si/C/TiN, наблюдали размытые ($\Delta v_{1/2} > 100 \text{ см}^{-1}$) полосы при Δv , равных 195, 293 и 504 см⁻¹ — пленка AlN:Мо (рис. 5, *a*, кривая *3*), и 231, 335 и 609 см⁻¹ — пленка TiN (рис. 5, *a*, кривая *4*). На спектрах КР интенсивность полос от слоя пластинчатого углерода зависела от строения контактирующих слоев (табл. 2, номера образцов в таблице соответствуют номерам образцов на рис. 5).

На снимках (РЭМ) слоистой структуры Si/C/TiN видны изменения морфологии эмитирующей поверхности в зависимости от толщины пленки TiN (рис. 6). ЭДС-анализ показал следующий состав поверхности слоистой структуры Si/C/TiN при толщине пленки TiN, равной 69 нм: 21,0 % C; 13,5 % O; 52,3 % Ti; 6,2 % Si.

Эмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов на слоистых структурах

Эмиссионные характеристики катодов измеряли при давлении 10⁻⁵ Па в импульсном режиме (частота f = 50 Гц, длительность $\tau = 100$ мкс) в диодной ячейке. Использовали импульсные источники, работающие в режимах стабилизации напряжения или тока. В качестве анода применяли полированный металлический цилиндр диаметром 1...2 мм, высотой 2 мм, расположенный вертикально над центральной частью катода на расстоянии $\Delta = 125$ мкм, а также полированную металлическую пластину, полностью накрывающую поверхность автоэмиссионного катода и находящуюся на расстоянии $\Delta = 250$ мкм. Строили вольт-амперные характеристики (BAX) в координатах ($E = U/\Delta$, $J = I/S_1$), а также в виде диаграмм Фаулера—Нордгейма (Φ H) [23] в координатах (E^{-1} , $\ln(I/E^2)$, где E — напряженность электрического поля (В/мкм) в зазоре катод—анод; *I* — ток; *U* — напряжение; J — плотность тока; S_1 — рабочая площадь поверхности анода (рис. 7).

Автоэмиссионные испытания проводили на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость. Чтобы не вносить существенных изменений в автоэмиссионные характеристики, катоды испытывали в течение короткого периода времени (1...2 мин), при незначительных плотностях тока J = 70...140 мА/см². После формирова-



Puc. 6. Строение (**P3M**) поверхностей слоистых структур Si/C/TiN при различной толщине пленки TiN: a - 14 нм; b - 21 нм; c - 28 нм; d - 42 нм; e - 56 нм; f - 69 нм Fig. 6. SEM images of the surfaces of the layered structures Si/C/TiN at the different thickness of TiN film: a - 14 nm; b - 21 nm; c - 28 nm; d - 42 nm; e - 56 nm; f - 69 nm



Рис. 7. ВАХ катодов на основе слоистых структур: $a - Si/TiN/C_3$ (1), Si/ZrN/C_3 (2), Si/C_3 (3), Si/TiN/C_3/C (4), Si/ZrN/C_3/C (5), Si/C_3/C (6) (на вставке — диаграмма ФН); $b - Si/TiN/C_3/C$ (4), Si/ZrN/C_3/C (5), Si/C_3/C (6) — до ресурсных испытаний; Si/TiN/C_3/C (7), Si/ZrN/C_3/C (8), Si/C_3/C (9) — после испытаний. На вставке — кривые старения катодов при испытаниях в режиме стабилизации тока: Si/TiN/C_3/C (10), Si/ZrN/C_3/C (11), Si/C_3/C (12)

Fig. 7. CVC of the cathodes based on the layered structures: $a - Si/TiN/C_3(1)$, $Si/ZrN/C_3(2)$, $Si/C_3(3)$, $Si/TiN/C_3/C(4)$, $Si/ZrN/C_3/C(5)$, $Si/C_3/C(6)$ (inset – Fowler–Nordheim diagram); $Si/TiN/C_3/C(7)$, $Si/ZrN/C_3/C(8)$, $Si/C_3/C(9)$ – after a test. Inset – the aging curves of the cathodes at testing in the current stabilization mode: $Si/TiN/C_3/C(10)$, $Si/ZrN/C_3/C(11)$, $Si/C_3/C(12)$

ния наноструктурированных пленок из кристаллитов графита пластинчатой морфологии, образцы были подвергнуты ресурсным испытаниям в течение одного часа с постоянной плотностью тока $J = 1 \text{ A/cm}^2$ и с регистрацией напряжения U (кривые старения). После проведения испытаний были сняты ВАХ, которые в сравнении с характеристиками образцов до испытания представлены на рис. 7. Для катодов с пленками, сформированными на углеродных затравках, за скорость старения (V_a) принимали значение производной кривой старения в точке 60 мин.

Как видно из полученных данных, катоды на основе структур типа Si/TiN/C₃, Si/ZrN/C₃ и Si/C₃ имеют существенно более низкие автоэмиссионные характеристики по сравнению с катодами на структурах Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C и Si/C₃/C (пороговые поля увеличились на 6-7 В/мкм). Кроме того, по диаграммам ФН видно, что углеродные пленки, сформированные на TiN (рис. 7, *a*, кривые 1, 4), имеют лучшие характеристики, чем пленки, полученные на ZrN (рис. 7, a, кривые 2, 5). Углеродная пленка образца Si/C₃/C (рис. 7, *a*, кривая 6), сформированная на монокристаллическом Si с затравками, хотя и имеет незначительно возросший эмиссионный порог, но обладает большей скоростью увеличения *J*, чем аналогичные пленки, полученные на структурах вида Si/TiN и Si/ZrN (рис. 7, *a*, кривые 4 и 5). При этом образцы Si/C₃ (рис. 7, а, кривая 3) имеют значительно более высокий эмиссионный порог, чем образцы Si/TiN/C₃, Si/ZrN/C₃ (рис. 7, a, кривые 1, 2). Наименьшую скорость старения V_a показал катод на слоистой структуре Si/ZrN/C₃/C (кривая 11 на вставке к рис. 7, *b*, $V_a = 12,29$ В/ч), по сравнению как с Si/C₃/C (кривая 12 на вставке к рис. 7, b, $V_a = 15$ В/ч), так и Si/TiN/C₃/C (кривая 10 на вставке к рис. 7, b, $V_a = 17,3$ В/ч).

Автоэмиссионные характеристики планарных катодов Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN измеряли на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость, в импульсном режиме (f = 50 Гц, $\tau = 50$ мкс).

Известно [24], что электрическое поле вокруг острого проводника может быть представлено, как $\beta \cdot E_0$, где β — коэффициент усиления, приблизительно равный аспектному числу (высота/поперечный размер) проводника; Е₀ — напряженность стандартного электрического поля, равная U/Δ. В предположении, что все центры эмиссии имеют одинаковый размер, зависимости на диаграммах Φ Н представляют собой прямые y = Bx + C, где x = 1/E, $y = \ln(I/E^2)$; B — тангенс угла наклона прямой, пропорциональный β; S₀ (площадь или число всех автоэмиттеров) пропорциональна $\exp(C)$, где C — отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат. Для рассматриваемых пленок кривые на диаграммах ФН представляют собой кусочнолинейные функции, на линейных отрезках которых закон ФН выполняется с большой точностью. Последнее объясняется большим разбросом высот наноэмиттеров (графитовые пластины) в диапазоне (500 нм ... 5 мкм) при малом разбросе толщин (6,8...9,5 нм). На линейных интервалах Е электроны туннелируются только через эмиссионные центры с одинаковыми высотами, а вклад остальных в результирующий ток незначителен.

Поскольку в настоящей работе не обсуждается сложная динамика собственно автоэмиссионного процесса, а исследуется только влияние нанесения пленок нитридов на автоэмиссионные свойства слоя кристаллитов графита пластинчатого строе-



Puc. 8. BAX автоэмиссионных катодов: a - Si/C (кривые 1-10); b - Si/C/AlN:Mo (кривая 1'); Si/C/TiN (кривые 2'-10') Fig. 8. CVC of the field emission cathodes: a - Si/C (curves 1-10); b - Si/C/AlN:Mo (curve 1'); Si/C/TiN (curves 2'-10')



Рис. 9. Сдвиги (Δ) ВАХ (a) автоэмиссионных катодов Si/C после нанесения пленок нитридов (1 -структура Si/C/AlN:Mo; 2-10 -структуры Si/C/TiN) и ВАХ (кривые 1-4) и диаграммы ФН (отрезки прямых 1'-4') автоэмиссионных катодов (b): Si/C (1, 1'); Si/C (2, 2'); Si/C/AlN:Mo (3, 3'); Si/C/TiN (4, 4')

Fig. 9. The CVC shifts (Δ) of (a) Si/C field-emission cathodes after application of the nitride films (1 - Si/C/AlN:Mo structure; 2 - 10 - Si/C/TiN structure) and CVC (curves 1 - 4) and Fowler—Nordheim diagrams (segments of the lines 1' - 4') of the field emission cathodes (b): Si/C (1, 1'); Si/C (2, 2'); Si/C/AlN:Mo (3, 3'); Si/C/TiN (4, 4')

ния, при анализе значений величин β и S₀ используется упрощенная схема формирования данных. Сравнение значений проводили по зависимостям на диаграммах ФН, которые аппроксимировали прямыми. Подобная схема позволила выявить тенденции в изменении значений величин β и S₀ на качественном уровне, не прибегая к трудоемким математическим расчетам. Поскольку при автоэмиссионных испытаниях применяли аноды и катоды различных площадей, вместо параметра S_0 использовали плотность эмиссионных центров $J_{S_0} = S_0 / S_1$. Сравнение ВАХ образцов представлено на рис. 8. Как отмечено на рис. 9, а, с увеличением длительности нанесения нитридов ВАХ для катодов (кроме образца 2) сдвинулись вправо по сравнению с катодами без нитридов. Диаграммы ФН и ВАХ автоэмиссионных катодов Si/C, Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN представлены на рис. 9, b.

Как видно из табл. 3 и диаграммы (рис. 10), при увеличении времени нанесения T слоя нитридов, т. е. увеличения толщины слоя, плотность эмиссионных центров (кроме образца 1) уменьшается. В табл. 3 приведены параметры эмиссии до (β , J_{S_0}) и после (β' , J'_{S_0}) осаждения на пластинчатые углеродные пленки пленок AlN:Мо и TiN при давлении 1 Па в газовой смеси: Ar + 10 % N₂ (образцы 1, 3—10); Ar + 50 % N₂ (образец 2) и температуре 500 °C. Различные значения параметров эмиссии образцов Si/C/TiN (рис. 9 и табл. 3, строки 2 и 6, 3 и 5) обусловлены особенностями строения углеродной пленки пластинчатого строения. Одновременно зависимость относительного изменения коэффициента усиления β' от толщины слоя нитридов не показала присутствия закономерно-



Рис. 10. Изменение (Δ) плотности эмиссионных центров J_{S_0} образцов (1-10) до и после нанесения слоя TiN в зависимости от продолжительности нанесения

Fig. 10. The change (Δ) of the density of the emission centers J_{S_0} of the samples (1–10) before and after application of TiN layer, depending on a length

Table 3

Параметры эмиссии β, J_{S0} до и после осаждения на пластинчатые углеродные пленки пленок AlN:Mo и TiN; изменение плотности эмиссионных центров Js0/J'_{S0} после нанесения пленок нитридов

		Пар <i>Ар</i> ј	раметры нане plication paran	сения neters	Параметри Emission p	ы эмиссии до parameters befo	о и после нано ore and after de	есения плено eposition of the	к нитридов nitride film
№ образца Sample number	Состав мишени Composition of the target	Парамет Discharge	ры разряда parameters	Время <i>T</i> , с <i>Time T</i> , s	Структ Si/C s	ypa Si/C <i>tructure</i>	Структуры S и Si/ Si/C/All Si/C/TiN	Si/C/AIN:Mo C/TiN N:Mo and I structures	$J'_{S_0}/Js_0,\%$
		<i>V</i> , B	<i>I</i> , A		β	J_{S_0}	β'	J_{S_0}'	
1	Al + Mo	700	1,5	150	60,82	722,33	43,41	7,98	1,105
2	Ti	220	1,5	30	37,70	32,54	20,00	4,23	13,003
3	Ti	250	1,5	20	21,90	29,44	65,59	2,47	8,399
4	Ti	250	1,5	50	28,97	11,55	66,93	4,62	40,002
5	Ti	250	1,5	20	28,06	140,97	114,69	7,59	5,381
6	Ti	250	1,5	30	33,52	43,07	115,04	33,31	77,331
7	Ti	250	1,5	40	26,00	145,80	102,76	70,00	48,011
8	Ti	250	1,5	60	79,35	$3 \cdot 10^{5}$	104,45	23,35	0,008
9	Ti	250	1,5	80	25,29	47,34	71,25	0,32	0,676
10	Ti	250	1,5	100	62,61	151,42	178,78	27,58	18,211

The parameters of emission of β , Js_0 before and after deposition of AlN:Mo and TiN on the laminar carbon films; change in the density of the emission centers J_{S_0}/J'_{S_0} after application of the nitride films

стей. При малой длительности процесса нанесения (образцы 2—4) на начальных токах (30...50 и 150 мкА) при регистрации ВАХ и полях около 10 В/мкм наблюдали скачкообразное увеличение тока на 100 мкА, что можно объяснить отслоением пленок нитридов.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследований строения наноструктурированных пленок на основе углерода и нитридов металлов (AlN, TiN и ZrN), перспективных для создания автоэмиссионных катодов. Слоистые структуры вида Si/TiN/C₃/C и Si/ZrN/C₃/C изготовляли нанесением на подложки из Si слоев нитридов (методом дугового разряда) и углеродных пленок (методом тлеющего разряда). При создании слоистых структур Si/C/AlN:Мо и Si/C/TiN нитриды формировали методом магнетронного распыления. Графитовая фаза в многофазных углеродных пленках имеет концентрацию до 95 % и представлена в виде изогнутых пластинчатых форм или (уплощенных по $\{0001\}$) кристаллитов графита.

Были исследованы эмиссионные свойства слоистых структур Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C и Si/C/AIN:Mo и Si/C/TiN с использованием указанных пленочных слоев. Оказалось, что функциональные свойства автоэмиссионных катодов в значительной степени зависят от состава и морфологии пленок. Для обеспечения необходимых свойств автоэмиссионных катодов формировали многослойные структуры, содержащие слои углерода различного строения и слои нитридов металлов.

Представленные в настоящей работе результаты показали, что для катодов Si/C/TiN при толщине пленки TiN ~14 нм порог эмиссии снизился с 3,2

до 2 В/мкм по сравнению с Si/C. Наряду с уменьшением порога автоэмиссии, важным параметром при эксплуатации электронных приборов является скорость деградации автокатодов во времени (скорость уменьшения автоэмиссионного тока при фиксированном напряжении или увеличения напряжения при заданном токе). Автоэмиссионные катоды вида Si/C/TiN при определенных соотношениях толщин слоев в многослойной структуре показали результаты, идентичные катодам вида Si/C.

Список литературы

1. **Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A.** Growth of a three dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device // Carbon. 2010. V. 48. P. 4483—4488.

2. Tzeng Y., Chen C.-L., Chen Y.-Y., Liu C.-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications // Diamond and Related Materials. 2010. V. 19 (2–3). P. 201–204.

3. Busta H. H., Chen J. M., Shen Z., Jansen K., Rizkowski S., Matey J., Lanzillotto A. Characterization of electron emitters for miniature x-ray sources // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2003. V. 21. P. 344–349.

4. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Житковский В. Д., Пащенко П. В., Тимофеев М. А., Ковальский К. А., Клещева С. М., Борисов В. В., Петухов К. Ю. Слоистые ненакаливаемые катоды // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 8. С. 39-47.

5. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Изменения структурных и эмиссионных свойств пленок чешуйчатых кристаллитов графита при ресурсных испытаниях холодных катодов на их основе // Наноинженерия. 2014. № 12. С. 20–23.

6. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Пащенко П. В., Борисов В. В., Дзбановский Н. Н., Тимофеев М. А., Дворкин В. В., Пилевский А. А., Евлашин С. А. Получение и строение поликластерных пленок алмаза и алмазоподобных углеродных пленок // Наноинженерия. 2013. № 7. С. 16—26.

7. Белянин А. Ф., Борисов В. В., Самойлович М. И., Дзбановский Н. Н., Тимофеев М. А. Слоистые структуры нитридов и углеродных материалов в ненакаливаемых катодах // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2014. № 1, 2. С. 78–82. 8. Белянин А. Ф., Ламский А. Н., Пащенко П. В. Формирование пленок распылением однофазных и двухфазных мишеней // Наноинженерия. 2013. № 1. С. 3—9. 9. Tcherniega N. V., Samoilovich M. I., Kudryavtseva A. D.,

9. Tcherniega N. V., Samoilovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Dzbanovski N. N. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance // Optics letters. 2010. V. 35. N. 3. P. 300–302.

10. Cheng C. C., Liang X. T., Tse W. S., Chen I. Y., Duh J. G. Raman spectra of titanium nitride thin films // Chinese Journal of Physics. 1994. V. 32. N 2. P. 205–210. 11. Moura C., Carvalho P., Vaz F., Cunha L., Alves E. Raman

11. Moura C., Carvalho P., Vaz F., Cunha L., Alves E. Raman spectra and structural analysis in ZrO_xN_y thin films // Thin Solid Films. 2006. 515. P. 1132–1137.

12. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В., Евлашин С. А. Исследование многофазных углеродных пленок автоэмиссионных катодов методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 2. С. 20–25. 13. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Ис-

13. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Исследование строения алмазоподобных углеродных пленок при ресурсных испытаниях автоэмиссионных катодов // Системы и средства связи телевидения и радиовещания. 2013. № 1, 2. С. 108—111. 14. Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y. The syn-

14. **Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y.** The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // Carbon. 2013. V. 53. P. 120–129.

15. Shang N. G., Staedler T., Jiang X. Radial textured carbon nano flake spherules // Applied Physics Letters. 2006. 89. 103112. 16. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Physical review letters. 2006. V. 97. 187401.

17. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of grapheme and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects // Solid state communications. 2007. V. 143. P. 47–57.

18. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphitebased systems by Raman spectroscopy // Physical chemistry chemical physics. 2007. V. 9. P. 1276–1291.

19. Белянин А. Ф., Борисов В. В., Самойлович М. И., Киреева Е. Д. Пленки углеродных материалов в автоэмиссионных катодах // Наноинженерия. 2014. № 4. С. 20–25.

20. Jagannadham K., Sharma A. K., Wei Q., Kalyanraman R., Narayan J. Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study // Journal of vacuum science & technology A. 1998. V. 16. № 5. P. 2804–2815.

21. Oliveira C., Otani C., Maciel H. S., Massi M., Noda L. K., Temperini M. L. A. Raman active E_2 modes in aluminum nitride films // Journal of materials science: materials in electronics. 2001. V. 12. P. 259–262.

22. Liu L., Liu B., Edgara J. H., Rajasingam S., Kuball M. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation // Journal of Applied Physics. 2002. V. 92. N_{\odot} 9. P. 5183–5188.

23. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intensive fields // Proceedings of the Royal Society of London A. 1928. V. 119. P. 173.

24. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Влияние термообработки углеродных пленок на характеристики автоэмиссионных катодов на их основе // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 8. С. 20–27.

A. F. Belyanin¹, D. Sc., Professor, Chief Researcher, **M. I. Samoylovich¹**, D. Sc., Professor, Head of Laboratory, **V. V. Borisov²**, Leading Programmer, **N. I. Sushentsov³**, Ph. D., Associate Professor, Head of Chair.,

M. A. Timofeyev², Ph. D., Senior Researcher, **A. A. Pilevskiy**², Researcher, **O. A. Belyaev**⁴, Ph. D., Researcher ¹ CNITI Technomash, Moscow, e-mail: samoylovich@cnititm.ru

² Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of Lomonosov Moscow State University, Moscow

³ Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola

⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow

Cold Cathodes on Layered Structures of Nitrides and Carbon Materials

The layered structures were formed and investigated on Si substrates from nanostructured films of metal nitrides (AIN, TiN and ZrN), as well as the carbon films, which are promising for development of field-emission cathodes. Nitride films were formed by arc discharge and magnetron sputtering, while the carbon layer — by a glow discharge. The basis of the field emission layered cathodes is a multiphase carbon layer, in which the graphite phase has a concentration up to 95 % and is presented in curved plate-shaped or flattened form on $\{0001\}$ crystallite graphite.

The functional properties of the field emission cathodes largely depend on the composition and morphology of the films. The emission properties of the layered structures of Si/TiN/C, Si/ZrN/C, Si/C/AIN, Si/C/TiN, and the dependences of these properties on the thicknesses of the deposited nitride films were investigated. The layered structures were investigated to determine the relative value of the density of the emission centers and the ratio of the height to the transverse dimension of the lamellar crystallites of graphite, before and after application of nitrides. The presented results show a possibility of lowering of the emission threshold while maintaining the rate of aging of the field emission cathodes with nitrides of metals in comparison with the structures based on Si/C cathodes.

Keywords: films of nitrides and carbon materials, field emission cathodes, Raman spectroscopy, electron microscopy

Introduction

The prospects for devices of emission electronics with the improved characteristics are associated with the development of layered cold (field emission) cathodes, which contain the layers comprising nanocrystalline and non-crystalline ordered carbon phases (graphene, nanotubes, nanowalls) [1-6]. The carbon films formed, predominantly, by platelet-shaped graphite crystallites are considered as the most promising for field emission cathodes, which were named "carbon nanow-

alls" [1-3]. The use of such nanowalls related with the changes in their morphology during operation and, as a consequence, degradation of the parameters of the cathodes based on them. When using the electrically conductive nitride layers deposited on a substrate, the adhesion strength of the films could be increased by changing of the interfacial interaction of the carbon phases with the substrate, as well as to affect on their morphological features [7]. When applying the nitride films on the carbon nanowalls, which provide protection of

the emitting graphite plates from oxidation, it is possible to stabilize the emission parameters of the cathodes and to reduce their degradation rate. It is also contemplated that the deposition of the nitride films on the carbon nanowalls can decrease the threshold of the field emission to the values less than 2 V/ μ m, for example, the Mo films on carbon nanowalls also reduce the threshold of the emission [4].

The purpose of the work — to study the effect of the structure of the layered structures based on nitride films and carbon materials on the characteristics of field-emission cathodes based on them.

Formation of the layered structures

To create the layered structures on substrates of Si (KDB-10) with the thickness of 0,4 mm, the carbon films and nitride films were deposited (TiN, ZrN and A1N). The substrates of Si were purified in a glow discharge; the pressure of Ar in the vacuum chamber was P = 1...5 Pa; the voltage on the substrate was 600...1000 V; the treatment time was 5...10 min; the substrate temperature $T_{\rm II} = 350$ °C. When creating the layered structures of Si/TiN- and Si/ZrN-types, the films of TiN and ZrN were formed by arc discharge at $T_{\rm II} = 330...430$ °C; the current of evaporators of Ti, Zr was 100...120 A; the substrate voltage was 200...220 V; N₂ pressure was P = 0,5 Pa. After the films deposition, the substrate was cooled in N₂ at P = 10...50 Pa.

The carbon films were obtained from the gas phase in a glow discharge. The seed particles (C₃) were created by H⁺ and C_xH_y⁺ ion bombardment in the high frequency discharge on the layered structures of Si/TiN- and Si/ZrN-type, pre-liminary formed by the arc discharge. The carbon films (the structures Si/TiN/C₃/C and Si/ZrN/C₃/C) were formed at the parameters: working gas -1,5...4 vol. % of CH₄ + H₂; $P > 10^4$ Pa; discharge power -1...5 kW; $T_{\Pi} = 570...1030$ °C. The structures Si/TiN/C₃ and Si/ZrN/C₃ were treated in H₂ plasma preliminary to formation of these films.

The films of Al and Ti nitrides on the carbon layer were formed by reactive magnetron sputtering. The films of AlN doped with Mo (AlN:Mo) were obtained by sputtering of the composite Al + Mo targets [8] (the Mo area occupied ~0,4 % of the sputtering area of the Al target) with the composition of the gas mixture of Ar + 50 vol. % N₂; P = 1 Pa; the distance between the target and the substrate was 30...60 mm; the voltage of the high frequency discharge was 200... 350 V; the discharge power was 700 W; the value of the electric displacement on substrate holder was 20...45 V; the current of the anode was 1...1,4 A; $T_{\Pi} = 500$ °C. The deposition rate was $V \approx 2 \,\mu$ m/h. TiN films were obtained in the gas mixture with the composition of Ar + 10 vol. % N₂; the voltage of 220 V; the current of 1,5 A; P = 1 Pa; $T_{\Pi} = 500$ °C; $V \approx 2,5 \,\mu$ m/h. The formed layered structures were of Si/C/AlN:Mo- and Si/C/TiN-type.

The structure of the films

The composition and structure of the films were investigated using scanning electron microscopes (SEM) Carl Zeiss Supra 40-30-87 and Carl Zeiss Leo 1430 VP with the energy dispersive spectrometer (EDS), laser micro-Raman spectrometer Lab Ram HR 800 (line 632,8 nm of He-Ne laser) (HORIBA Jobin-Yvon) and X-ray diffractometer Rigaku D/MAX-2500/PC.

The films of TiN, ZrN and A1N (SEM data) are characterized by fibrous (columnar) structure. The fibers of the crystalline phases of TiN and ZrN with a cubic lattice (space group *Fm3m*) are oriented in the directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, and the hexagonal A1N (*P*6₃*mc*) is oriented in the direction $\langle 0001 \rangle$ [4, 9]. The gap between the axially textured fibers fills the X-ray amorphous phase of nitrides.

The analysis of films' surfaces of TiN, ZrN and AlN:Mo on silicon substrates was made by EDS method. EDS-analysis of TiN and ZrN films obtained by arc-discharge have shown the distribution of the elements (weight %) over the surface: for TiN - 9,9...33,3 % N and 64,7... 78,5 % Ti; for ZrN - 4,8...23,0 % N, 12,5...92,6 % Zr, 1,6...3,9 % O and ~7,7 % C. The analysis of the composition of TiN films obtained by magnetron sputtering have shown the following content of the elements: 16,7...17,2 % N and 18,6...19,4 % Ti; 62,8...63,1 % Si. The composition of the AlN:Mo-films surface as the following: 10,8...11,3 % N; 5,8...6,8 % Al; 14,4...17,6 % Mo; 55,5...60,4 % Si; 8,6...8,8 % O.

The diffuse bands at the frequencies corresponding to the equilibrium shift Av were observed on the Raman scattering spectrum (RS) of Si/TiN and Si/ZrN layered structures, which are equal to 226; 317, 426, 559, 832 and 1134 cm⁻¹ for TiN (fig. 1, *a*, curve *I*), and 178, 231, 343, 495 and 717 cm⁻¹ for ZrN (fig. 1, *b*, curve *I*). The absence of the narrow bands in the spectra can be associated with structural disordering of the films provided by the high concentration of nitrogen vacancies, causing distortion of the nearest coordination spheres [10].

The seeds are formed in a form of cones with the height of about 20 nm and a density on a substrate of ~2 · 10¹⁰ cm⁻² (fig. 2, *a*) at HF-processing of TiN and ZrN films by H⁺ and $C_x H_y^+$ ions (creation of the seed particles). In concurrence with this, the composition and the structure of the surface of the layered structure become changed, which reflects in the Raman spectra (fig. 1, curves 2), in particular, the occurrence of the graphite bands at 1330...1335 cm⁻¹ (broadening of the bands $\Delta v_{1/2} \approx 150$ cm⁻¹) and 1614...1618 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} \sim 57...73$ cm⁻¹). Some bands are attributed to the zirconium oxynitride (ZrN_xO_y) [11]. The features of the Raman spectra of the surface layer on composition change of the ZrN to ZrO₂ films are shown in fig. 1, *b*. The asymmetric band at $\Delta v = 495$ cm⁻¹ is predominant in ZrN Raman spectrum, and two bands at frequencies of 178 and 231 cm⁻¹ in the low frequencies range (curve 1). The spectrum of ZrO₂ (curve 2) consists of several bands of the monoclinic phase of ZrO₂.

After formation of the seed particles, the analysis of surfaces of the layered structures of Si/TiN/C₃ and Si/ZrN/C₃ has revealed redistribution of the elements over the substrate's surface: TiN – 49,7...55,4 % N and 44,1–50,3 % Ti; 3,5...3,8 % O; 19,7...25,3 % C; 1,6...76,3 % Si; ZrN – 23,2...30,6 % Zr; 53,1...63,0 % O; 12,5...16,2 % C. The nitrogen in the surface layer of the Si/ZrN/C₃ structure was not detected. ZrO₂ phase occupies the thin layer of surface, so the electric resistance of the layered structures Si/TiN and Si/ZrN normally to their surface keeps low and counts ~109,3 and ~63,5 Ω , respectively.

X-ray diffractometry have shown that the carbon films represent a mixture of X-ray amorphous and nanocrystalline phases of carbon materials [5, 12, 13]. The concentration of the graphite phase in the multiphase carbon films composes 95 %. The carbon films of the layered structures of Si/TiN/C₃/C- and Si/ZrN/C₃/C-type have an identical structure and consist of curved plate-like shapes flattened on the {0001} of graphite crystallite (fig. 2, *b*). The plates of

graphite crystallites of plate-like morphology consist of graphene layers [12, 13]. The layers of such crystallite form a hexagonal lattice (laying ...*AB*...) [2, 14]. The thickness of the graphite plates (corresponds to the size of the coherent X-ray scattering areas LOKR) on the X-ray diffraction patterns composed $L_{\text{OKR}} = 8,5...9,5$ nm, calculated according to the formula Selyakov—Scherrer on broadening of the diffraction peaks (0002).

The composition and structure of the nanocrystalline and X-ray amorphous phases of the carbon films reflect in their Raman spectra [15–18]. The Raman spectra of these films consisting of the graphite crystallites flattened on {0001} show the intensive *D*, *G* and 2*D*-bands at Δv , which equal to 1340...1343 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 40...50$ cm⁻¹); 1590...1591 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 30...45$ cm⁻¹) and 2668...2673 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 60...70$ cm⁻¹) (fig. 3). At the same time, there are weak bands at Δv equal to 233...243, 863...879; 1081...1167 (*x*-band); 1612...1627 (*D*'-band); 2449...2482 (*x* + *D*-band); 2909...2934 (*D* + *G*-band) and 3221...3248 cm⁻¹ (2*D*'-band). The intensity of the bands in the Raman spectra of the structures of Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C and Si/C₃/C depended on the deposition conditions [19] (table 1).

The size of the graphite particles in the basal plane (the thickness of the graphite plates) calculated by the ratio of the intensities I_D/I_G of the bands on the Raman spectra of carbon films according to the formula $L_a = C(I_D/I_G)^{-1}$, where C – a coefficient depending on the wavelength of the excitation light (for $\lambda = 632,8$ nm, C = 4,4), gives $L_a \approx 6,8...8,1$ nm for the carbon films of the layered structures Si/TiN/C₃/C and Si/ZrN/C₃/C, which is close the values calculated by the X-ray diffraction patterns: $L_{OKP} = 8,5...9,5$ nm. Taking into account the interplanar spacing of graphite equal to 0,335 nm in $\langle 0001 \rangle$, it can be said about the presence ~20...25 layers of graphene in graphite plates.

The Raman spectra of the AlN films with a high concentration of polycrystalline highly textured phase by (0001) have the bands at Δv equal to 249 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 20...25$ cm⁻¹), 563 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} \approx 50$ cm⁻¹), 609 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} \approx 50$ cm⁻¹) and 653 cm⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 35...50$ cm⁻¹) (fig. 4, *a*). X-ray amor-phism leads to broadening and shifting of the bands, which are characteristic for the crystal structure and to appearance of the additional bands. The spectra of amorphous AIN films are characterized by blurred weak band at Δv equal to 636...639; 690...692; 780; 789...796 cm⁻¹ (fig. 4, *b*), the position and the width of which depends on the T_{Π} . The shape and the intensity of the bands in the spectra are different for AlN films, formed by various methods (sublimation, vacuum evaporation and others) [20-22]. For undoped AlN films, the crystallite's size is $L_{OKP} = 35...63$ nm, for doped (AlN:Mo) – $L_{OKP} = 20...50$ nm. The longitudinal resistance of AlN:Mo films at room temperature is $10^4...10^6 \Omega$. EDS analysis has shown the following composition of AlN films with the thickness of about 0,2 µm synthesized on Si substrates at various temperatures: $250 \degree C - 34,6 \% N$; 46,2 % Al; 6,5 % O; 12,7 % Si; 300 °C - 33,5 % N; 51,6 % Al; 8,8 % O; 6,1 % Si; 350 °C – 32,9 % N; 46,5 % Al; 8,9 % O; 11,7 % Si; 450 °C - 27,9 % N; 35,6 % Al; 12,2 % O; 24,4 % Si. The presence of Si indicates the islet structure of the films.

The Raman spectra of the layered structures Si/C/AlN:Mo and Si/C/TiN have the blurred ($\Delta v_{1/2} > 100 \text{ cm}^{-1}$) bands at Δv equal to 195, 293 and 504 cm⁻¹ – the AlN:Mo film (fig. 5, *a*, curve 3), and 231, 335 and 609 cm⁻¹ – the TiN film (fig. 5, *a*, curve 4). The intensity of the bands from the

layer of laminar carbon in the Raman spectra depended on the structure of the contact layers (table 2, the sample's numbers correspond to the numbers in fig. 5).

The SEM photographs of the layered structure of Si/C/TiN show the changes in the morphology of the emitting surface depending on the TiN film thickness (fig. 6). EDS-analysis has shown the composition of the surface of the layered structure Si/C/TiN at the TiN film thickness equal to 69 nm: 21,0 % C; 13,5 % O; 52,3 % Ti; 6,2 % Si.

The emission characteristics of cold cathodes in the layered structures

The emission characteristics of the cathodes were measured at 10^{-5} Pa in a pulsed mode (frequency f = 50 Hz, duration $\tau = 100 \ \mu s$) in the diode cell. The pulsed sources operating in the modes of stabilization of voltage or current were used. A polished metal cylinder with the diameter of 1-2 mmand the height of 2 mm placed vertically on the central part of the cathode at a distance of $\Delta = 125 \ \mu m$, as well as a polished metal plate, completely covering the surface of the field emission cathode and mounted at a distance of $\Delta = 250 \ \mu m$, were used as the anode. The current-voltage characteristics (CVC) in the coordinates $(E = U/\Delta, J = I/S_1)$ were constructed, as well as the Fowler-Nordheim diagrams (FN) [23] in the coordinates $(E^{-1}, \ln(I/E^2))$, where E — the intensity of the electric field (V/ μ m) in the anode-cathode gap, I - current, U – voltage, J – current density, S_1 – working area of the anode surface (fig. 7).

Field emission tests were carried out on the samples which surface had its own conductivity. In order not to make the significant changes in the field emission characteristics, the cathodes were tested in a short time (1-2 min) with minor current densities of $J = 70...140 \text{ mA/cm}^2$. After formation of the nanostructured films from the graphite crystallites of lamellar morphology, the samples were subjected to the endurance tests for an hour at a constant current density of $J = 1 \text{ A/cm}^2$ with registration of the voltage U (aging curves). The CVC were taken after tests and compared with the characteristics of the samples before the test (fig. 7). The derivative of the aging curve in the point of 60 min was taken as the aging rate (V_a) for cathodes with films formed on the carbon primers.

As we can see, the cathodes based on $Si/TiN/C_3$, Si/ZrN/C3 and Si/C3 have substantially lower field emission characteristics as compared to the cathodes based on $Si/TiN/C_3/C$, $Si/ZrN/C_3/C$ and $Si/C_3/C$ (the threshold field increased by $6-7 \text{ V}/\mu\text{m}$). In addition, according to the Fowler-Nordheim diagrams, it can be seen that the TiN films (fig. 7, a, curves 1, 4) have a better characteristics than the ZrN film (fig. 7, *a*, curves 2, 5). The carbon film of $Si/C_3/C$ sample (fig. 7, a, curve 6) on a single-crystal Si with the primers, although it has slightly increased emission threshold, but has a higher speed of increasing of J, than the similar films on Si/TiN and Si/ZrN (fig. 7, a, curves 4 and 5). The samples of Si/C_3 (fig. 7, *a*, curve 3) have a significantly higher emission threshold than the samples Si/TiN/C₃, Si/ZrN/C₃ (fig. 7, a, curves 1 and 2). The lowest aging rate V_a was shown by the cathode on the layered structure $Si/ZrN/C_3/C$ (curve 11, inset in fig. 7, b, $V_a = 12,29$ V/h) as compared with both Si/C₃/C (curve 12, inset in fig. 7, b, $V_a = 15$ V/h) and Si/TiN/C₃/C (curve 10, inset in fig. 7, b, $V_a = 17,3$ V/h).

Field emission characteristics of the planar cathodes Si/C/AlN:Mo and Si/C/TiN were measured in pulsed mode (f = 50 Hz, $\tau = 50$ µs) on the samples, which surface had intrinsic conductivity.

It is known [24] that the electric field around a sharp conductor can be represented as $\beta \cdot E_0$, where β — the amplification factor, which is approximately equal to the aspect number (height/transverse dimension) of the conductor, and E_0 – the intensity of the standard electric field equal to U/Δ . Assuming that the emission centers have the same size, the dependencies on the Fowler-Nordheim diagrams represent the straights y = Bx + C, where x = 1/E, $y = \ln(I/E^2)$, B the slope of the straight, which is proportional to β , S_0 (area or the number of all field emitters) is proportional to $\exp(C)$, where C — the intercept along the vertical axis. For the reviewed films, the curves on the Fowler-Nordheim diagrams represent the piecewise linear functions, the Fowler-Nordheim law becomes executed with great precision on its linear segments. The last-mentioned is explained by height variation of nanoemitters (graphite plates) in the range (500 nm...5 μ m) with a small spread in the thickness (6,8...9,5 nm). In line intervals E, the electrons are tunneled only through the emission centers with the same height, and the contribution of others in the current is insignificant.

Because the complex dynamics of the field-emission process is not discussed in the work, and the effect of the application of nitride films on the field emission properties of the layer of graphite crystallites of the laminar structure is only studied, the simplified pattern of the data formation when analyzing the values β and S_0 are used. A comparison was carried out by the dependencies on the Fowler-Nordheim diagrams, which were approximated by straight lines. Such a pattern has allowed to identify the trends in the change of the values β and S_0 on a qualitative level, without resorting to timeconsuming calculations. Since the anodes and cathodes of different areas were used in the field-emission tests, the density of emission centers $J_{S_0} = S_0/S_1$ was used instead of S_0 . The comparison of CVC of the samples is shown in fig. 8. As indicated in fig. 9, a, with increase in duration of nitrides application, CVC for the cathodes (except the sample 2) moved to the right side as compared to the cathodes without nitrides. The Fowler-Nordheim diagrams and CVC of the field emission cathodes Si/C, Si/C/AlN:Mo and Si/C/TiN are shown in fig. 9, b.

As can be seen from table 3 and a diagram (fig. 10), with increasing of the nitrides deposition time, i.e. the layer thickness, the density of the emission centers (except sample 1) decreases. Table 3 shows the emission before (β , J_{S_0}) and after (β', J'_{S_0}) deposition of AlN:Mo and TiN on the laminar carbon films at pressure of 1 Pa in a gas mixture: Ar + 10 % N_2 , (samples 1, 3–10); Ar + 50 % N₂ (sample 2) and 500 °C. The various parameters of the emission of the samples Si/C/TiN (fig. 9 and table 3, lines 2 and 6, 3 and 5) are caused by the structural features of the laminar carbon film. The dependence of the relative change in the amplification factor β from the thickness of nitride layer showed no pattern. An abrupt increase of the current on 100 mA was observed in the case of short duration of the application process (samples 2-4) on the initial currents (30...50 and 150 mA) in registration of CVC and in the fields of about 10 V/ μ m, which can be explained by detachment of the nitride films.

Conclusion

The results of studies of the structure of the nanostructured films based on carbon and nitrides of metals (AlN, TiN and ZrN), promising for field emission cathodes, were introduced in this work. The layered structures of Si/TiN/C₃/C and Si/ZrN/C₃/C were produced by application of the nitride layers (by arc discharge) and carbon films (by glow discharge) on Si substrates. In creation of the layered structures of Si/C/AlN:Mo and Si/C/TiN, the nitrides were formed by magnetron sputtering. The graphite phase in the multiphase carbon films has a concentration of up to 95 % and is presented in the form of curved plate-like shapes or graphite crystallites (flattened on {0001}).

The emission properties of the layered structures $Si/TiN/C_3/C$, $Si/ZrN/C_3/C$ and Si/C/AIN:Mo and Si/C/TiN were investigated using the named film layers. The functional properties of the field emission cathodes largely depend on the composition and morphology of the films. The multilayer structures comprising carbon layers of different structure and the layers of nitrides of metals were formed to ensure the desired properties of the field emission cathodes.

The results presented in this paper have shown that the emission threshold for the Si/C/TiN cathodes have decreased from 3,2 to 2 V/ μ m at the TiN film thickness of ~14 nm, compared with the Si/C. Along with a decrease in the field emission threshold, an important parameter in the operation of the devices is the rate of cathodes degradation in time (decrease of a field emission current at a fixed voltage or increase of a voltage at a given current). Field emission cathodes of Si/C/TiN-type at certain ratios of the thickness of layers in a multilayer structure have shown the results identical to the Si/C cathodes.

References

1. Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a three dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 4483–4488.

2. **Tzeng Y., Chen C.-L., Chen Y.-Y., Liu C.-Y.** Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications. *Diamond and Related Materials*, 2010, vol. 19 (2–3), pp. 201–204.

3. Busta H. H., Chen J. M., Shen Z., Jansen K., Rizkowski S., Matey J., Lanzillotto A. Characterization of electron emitters for miniature x-ray sources. J. Vac. Sci. Technol. B, 2003, vol. 21, pp. 344–349.

4. Belyanin A. F., Samoylovich M. I. Nanomaterialy. IV. Tonkie plenki kak nanostrukturirovannye sistemy. M.: Tehnomash. 2008. 254 p.

5. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V. Izmeneniya strukturnyh i emissionnyh svoystv plenok cheshuychatyh kristallitov grafita pri resursnyh ispytaniyah holodnyh katodov na ih osnove. *Nanoinzheneriya*. 2014, no. 12, pp. 20–23.

 Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Pashchenko P. V., Borisov V. V., Dzbanovskij N. N., Timofeev M. A., Dvorkin V. V., Pilevskii A. A., Evlashin S. A. Poluchenie i stroenie poliklasternyh plenok almaza i almazopodobnyh uglerodnyh plenok. *Nanoinzheneriya*, 2013, no. 7, pp. 16–26.
 7. Belyanin A. F., Borisov V. V., Samoylovich M. I., Dzb-

 Belyanin A. F., Borisov V. V., Samoylovich M. I., Dzbanovski N. N., Timofeev M. A. Sloistye struktury nitridov i uglerodnyh materialov v nenakalivaemyh katodah. Sistemy i sredstva svyazi, televideniya i radioveshhaniya, 2014, no. 1, 2, pp. 78–82.
 Belyanin A. F., Lamski A. N., Pasnchenko P. V. Formi-

8. Belyanin A. F., Lamski A. N., Pasnchenko P. V. Formiravanie plenok raspyleniem odnofaznyh i dvuhfaznyh misheney. *Nanoinzheneriya*, 2013, no. 1, pp. 3–9.

9. Tcherniega N. V., Samoilovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Dzbanovski N. N. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance. *Optics letters*, 2010, vol. 35, no. 3, pp. 300–302.

10. Cheng C. C., Liang X. T., Tse W. S., Chen I. Y., Duh J. G. Raman spectra of titanium nitride thin films. *Chinese Journal of Physics*, 1994, vol. 32, no. 2, pp. 205–210.

11. Moura C., Carvalho P., Vaz F., Cunha L., Alves E. Raman spectra and structural analysis in ZrO_xN_y thin films. *Thin Solid Films*, 2006, 515, pp. 1132–1137.

12. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V., Evlashin S. A. Issledovanie mnogofaznyh uglerodnyh plenok avtoemissionnyh katodov metodami elektronnoj mikroskopii, kombinacionnogo rasseyaniya sveta i rentgenovskoj difraktometrii. Nano- i mikrosistemnaya tehnika, 2014, no. 2, pp. 20-25

13. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V. Issledovanie stroeniya almazopodobnyh uglerodnyh plenok pri resursnyh ispytaniyah avtoemissionnyh katodov. Sistemy i sredstva svyazi, televideniya i radioveshhaniya, 2013, no. 1, 2, pp. 108–111. 14. Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y. The

synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition. Carbon, 2013, vol. 53, pp. 120-129.

15. Shang N. G., Staedler T., Jiang X. Radial textured carbon

nanoflake spherules. *Appl. Phys. Lett*, 2006, 89. 103112. 16. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. Physical review letters, 2006, vol. 97, 187401.

17. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of grapheme and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects. Solid state communications. 2007, vol. 143, pp. 47-57

18. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphitebased systems by Raman spectroscopy. Physical chemistry chem-

ical physics, 2007, vol. 9, pp. 1276–1291. 19. Belyanin A. F., Borisov V. V., Samoylovich M. I., Kireeva E. D. Plenki uglerodnyh materialov v avtoemissionnyh katodah. Nanoinzheneriya, 2014, no. 4, pp. 20–25.
20. Jagannadham K., Sharma A. K., Wei Q., Kalyanraman R.,

Narayan J. Structural characterisfics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study. Journal of vacuum science & technology A, 1998, vol. 16, no. 5, pp. 2804–2815.

21. Oliveira Ĉ., Otani C., Maciel H. S., Massi M., Noda L. K., **Temperini M. L. A.** Raman active E₂ modes in aluminum nitride films. Journal of materials science: materials in electronics, 2001, vol. 12, pp. 259-262.

22. Liu L., Liu B., Edgara J. H., Rajasingam S., Kuball M. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation. J. of applied physics. 2002, vol. 92, no. 9, pp. 5183-5188

23. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intensive fields. Proc. R. Soc. London. A, 1928, vol. 119, 173 p.

24. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V. Vlivanie termoobrabotki uglerodnyh plenok na harakteristiki avtoemissionnyh katodov na ih osnove. Nano- i mikrosistemnaya tehnika, 2014, no. 8, pp. 20-27.

УДК 621.335.2:621.3.049.77

Ю. Б. Рогаткин, канд. техн. наук., зав. отделом, ryb@cs.niisi.ras.ru,

В. Е. Шунков, мл. науч. сотр., shunkovir@niisi.msk.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук (НИИСИ РАН), Москва

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОСХЕМ АНАЛОГО-ЦИФРОВОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НА БАЗЕ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КНИ КМОП-ТЕХНОЛОГИИ

Поступила в редакцию 25.03.2015

Представлены результаты практической разработки сложно-функциональных блоков цифроаналоговых преобразователей с использованием отечественной технологии КНИ КМОП с проектными нормами 250 нм. Измеренные статические погрешности положены в основу оценки возможностей изготовления блоков аналого-цифрового преобразования по данной технологии.

Ключевые слова: КНИ КМОП-технология, статические параметры сложно-функционального блока цифроаналогового преобразования

Введение

К современным СБИС потребителями предъявляется все больше требований, одним из которых часто является наличие различных цифроаналоговых (ЦАП) и аналого-цифровых преобразователей (АЦП), необходимых для управления внешними схемами и опроса датчиков. Одним из основных параметров схем аналого-цифрового преобразования является дифференциальная нелинейность (DNL) [1].

Она связана с нелинейностью кодовых переходов преобразователя. В идеальном случае изменение одного младшего разряда цифрового кода точно соответствует изменению аналогового сигнала на размер шага квантования. В ЦАП изменение одного младшего разряда цифрового кода должно вызывать в точности изменение сигнала на аналоговом выходе, соответствующее значению младшего разряда. В то же время в АЦП при переходе с одного цифрового уровня на следующий значение сигнала на аналоговом входе должно измениться точно на величину, соответствующую младшему разряду цифровой шкалы. Именно по этому параметру удобно судить о точностных характеристиках ЦАП или АЦП.

Описание тестовых блоков ЦАП

Для того чтобы оценить возможности реализации точностных характеристик ЦАП и АЦП в рамках отечественной технологии КНИ КМОП с проектными нормами 250 нм [2, 3] при отсутствии полного и необходимого объема статистических



Рис. 1. Топология СФ блока цифроаналогового преобразования Fig. 1. The topology of the DAC unit

данных по технологическому разбросу параметров элементов были разработаны и изготовлены сложно-функциональные (СФ) блоки ЦАП в составе СБИС микропроцессора без каких-либо дополнительных конструктивно-топологических опций. Были использованы две архитектуры ЦАП: на основе резистивной матрицы *R*-2*R* и на основе управляемых транзисторных источников тока. В первом случае DNL ЦАП будет в основном определяться относительным разбросом сопротивлений резисторов в матрице R-2R, а во втором случае — относительным разбросом параметров транзисторов в управляемых транзисторных источниках тока. В свою очередь, DNL широко распространенного класса АПЦ поразрядного уравновешивания зависит от DNL ЦАП в цепи обратной связи [4]. Авторами данный тип АЦП использован при разработке блока мониторинга СБИС микропроцессора [5]. Таким образом, оценивая возможности выбранной технологии для получения определенных точностных характеристик ЦАП, можно сделать косвенный вывод и о точностных характеристиках АЦП на их основе.

В рамках данной работы в НИИСИ РАН были спроектированы тестовые структуры двух 14-разрядных цифроаналоговых преобразователей с общим параллельным входом и входом синхронизации. Входные данные поступают одновременно на оба цифроаналоговых преобразователя и запоминаются в соответствующих входных регистрах по отрицательному фронту сигнала синхронизации. На рис. 1 представлена топология СФ блока.

Площадь блока ЦАП на основе резистивной матрицы R-2R составила 0,15 мм², а площадь ЦАП на основе управляемых транзисторных источников тока — 0,075 мм².

Результаты измерений

Тестовые структуры изготовлены на отечественном предприятии в составе 64-разрядного микропроцессора с пониженным энергопотреблением [6]. Для оценки точности преобразования использовался цифровой входной код пилообразного сигнала (последовательный перебор входных значений). Основные результаты моделирования приведены в таблице. Исследования проводили при частоте сигнала синхронизации 500 кГц. На рис. 2 представлена передаточная характеристика ЦАП на основе резистивной матрицы *R*-2*R*. Измерения проводили для партии из пяти микросхем с усреднением по 10 измерениям при типовых условиях эксплуатации. По оси ординат отложено выходное напряжение ЦАП, нормированное на шаг квантования.

На рис. 3 представлена зависимость дифференциальной нелинейности, выраженной в значениях

	Simulation	resuns	
Наименование параметра Parameter name	Единица изме- рения <i>Measure-</i> <i>ment</i> <i>unit</i>	ЦАП на основе резистив- ной матри- цы <i>R-2R</i> DAC based on resistive matrix <i>R-2R</i>	ЦАП на ос- нове управля- емых транзис- торных источ- ников тока DAC based on controlled transistored current sources
Разрядность, <i>N</i> Number of bits, <i>N</i>	bit	14	14
Напряжение полной шкалы, V _{пш} Full scale voltage, V _{пш}	V	2,5 (одно- полярный выход) (<i>unipolar</i> <i>output</i>)	2,5 (диффе- ренциальный выход) (differential output)
Опорное напряже- ние <i>Reference voltage</i>	V	2,5	1,25
Выходное сопро- тивление Output impedance	kΩ	16	1,6
Время установления на холостом ходу Settling time on idling	ns	500	50

Результаты моделирования Simulation results



Рис. 2. Передаточная характеристика ЦАП на основе резистивной матрицы R-2RFig. 2. The transfer characteristic of the DAC based on the resistive matrix R-2R



Рис. 3. Зависимость DNL от входного кода для ЦАП на основе резистивной матрицы R-2R Fig. 3. The DNL dependence for the DAC input code based on resistive matrix R-2R



Рис. 4. Передаточная характеристика ЦАП на основе управляемых транзисторных источников тока

Fig. 4. The transfer characteristic of the DAC on based on the controlled transistored current sources



Рис. 5. Зависимость DNL от входного кода для ЦАП на основе управляемых транзисторных источников тока

Fig. 5. The DNL dependence for the DAC input code based on the controlled transistored current sources

младшего значащего разряда *LSB*, от входного кода ЦАП. Видно, что *DNL* не превышает значения трех *LSB*.

На рис. 4 представлена передаточная характеристика ЦАП на основе управляемых транзисторных источников тока. Измерения проводили для партии из пяти микросхем с усреднением по 10 измерениям при типовых условиях эксплуатации.

На рис. 5 представлена зависимость дифференциальной нелинейности, выраженной в значениях младшего значащего разряда (*LSB*) от входного кода ЦАП. Видно, что *DNL* не превышает значения пяти *LSB*.

Анализ результатов

Предположим, что конструктивно матрицы резисторов и транзисторов в соответствующих ЦАП выполнены аккуратно и приняты все рекомендуемые меры для обеспечения равнозначности параметров элементов матрицы. В этом случае относительный разброс параметров элементов матрицы будет, как уже указывалось выше, определяться технологическим разбросом, по сути, возможностями технологии. Относительный разброс влияет на нелинейность передаточной характеристики. Там, где погрешность изменения аналогового сигнала, соответствующая изменению единицы младшего разряда цифрового кода превышает заданное значение, существует ошибка дифференциальной нелинейности. DNLошибка преобразователя обычно определяется как максимальное значение дифференциальной нелинейности, выявляемое на любом переходе. Если дифференциальная нелинейность ЦАП меньше, чем -1 *LSB* на любом переходе (см. рис. 3, 5), ЦАП называют немонотонным, и его характеристика передачи содержит один или несколько ограниченных максимумов или минимумов. Дифференциальная нелинейность, большая чем + 1 LSB, нежелательна, даже если она не вызывает отклонения от монотонности. Во многих приложениях ЦАП (особенно в замкнутых системах, где немонотонность может изменять отрицательную обратную связь на положительную) монотонность ЦАП очень важна. Часто монотонность ЦАП явно определяется из передаточной характеристики, хотя, если дифференциальная нелинейность гарантированно меньше единицы младшего разряда, устройство должно быть монотонным.

Вес младшего значащего разряда 12-разрядного ЦАП в 4 раза превышает вес LSB 14-разрядного ЦАП, поэтому, анализируя результаты измерений, приведенные на рис. 3, можно заметить, что DNL не превышает 0,875 LSB для 12-разрядной шкалы преобразования. На рис. 5 лишь три отсчета незначительно превышают значение LSB в пересчете на 12-разрядную шкалу преобразования. Таким образом, можно утверждать, что с большой степенью вероятности разработка 12-разрядных СФ блоков аналого-цифрового преобразования в составе СБИС по отечественной технологии КНИ КМОП с проектными нормами 250 нм приведет к положительным результатам. Для двух архитектур ЦАП это показано на практическом примере и есть основания полагать, что будет достигнут положительный результат и при разработке 12-разрядных АЦП с архитектурой поразрядного уравновешивания.

Список литературы

1. Кестер У. Аналого-цифровое преобразование. М.: Техносфера, 2007. 1016 с.

2. **Транзистор** со структурой металл—оксид—полупроводник на подложке кремний на изоляторе: пат. 2477904 Рос. Федерация: МПК H01L29/78/ Бабкин С. И., Волков С. И., Глушко А. А.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Научно-исследовательский институт системных исследований РАН (НИИСИ РАН) (RU); заявл. 25.07.2011; опубл. 20.03.2013.

3. Волков С. И. Опыт разработки радиационно-стойких библиотек и СБИС с применением специализированной САПР. URL: http://www.myshared.ru/slide/467770/ (дата обращения: 2013).

4. **CMOS** Integrated Analog-to-Digital and Digital-to-Analog Converters. Edition by Rudy van de Plassche. — Boston.: Kluwer Academic Publishers, 2003. 312 p.

5. Рогаткин Б. Ю., Рогаткин Ю. Б. Блок мониторинга СБИС микропроцессора // VI Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем — 2014 (МЭС—2014)". Сб. науч. трудов / Под ред. А. Л. Стемпковского. М.: ИППМ РАН, 2014. Часть IV. С. 87—90.

6. Аряшев С. И., Бобков С. Г., Зубковский П. С. Суперскалярный 64-разрядный RISC-микропроцессор встроенного применения // III Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем — 2006 (МЭС—2006)". Сб. науч. трудов / Под ред. А. Л. Стемпковского. — М.: ИППМ РАН, 2006. С. 269—273.

Yu. B. Rogatkin, Ph. D., Head of Department, ryb@cs.niisi.ras.ru,V. E. Shunkov, Junior Researcher, shunkovjr@niisi.msk.ruScientific Research Institute of System Development of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Feasibility Study of Manufacture of the Analog to Digital Conversion Chips Based on Domestic SOI CMOS Technology

In order to assess feasibility of the accuracy characteristics of ADC and DAC of the domestic SOI CMOS technology, design rules of 250 nm were developed and IP-blocks of analog to digital conversion were manufactured as part of VLSI microprocessor without any additional structural and topological features. Two DAC architectures were used based on a resistive R-2R matrix and controlled transistor current sources. There are measurements of DNL. It is expected with high probability that development of 12-bit IP blocks of the analog-to-digital conversion as part of VLSI based on domestic technology of SOI CMOS design rules of 250 nm will lead to positive results. Two DAC architectures are shown as a practical example, and there are reasons to believe that there will be positive results in development of 12-bit successive-approximation-register (SAR) analog-to-digital converters.

Keywords: SOI CMOS technology, static parameters of the digital to analog conversion of IP-block

Introduction

The requirements that applied to the modern VLSI rapidly increase, one of which — the need for a digital-to-analog (DAC) and analog-to-digital converters (ADCs) to control external circuits and scanning of sensors. One of the main parameters of the ADC circuit is differential nonlinearity (DNL) [1]. It is related with the nonlinearity of the code transitions of the converter. In the ideal case, the change of one least significant bit in digital code exactly corresponds to the change in analog signal on a size of the quantization step. In the DAC, the change of one least significant bit in digital code must exactly produce the signal change on the analog output corresponding to the value of the least significant bit. In the ADC, the signal on the analog input has to change exactly an amount corresponding to the least significant bit in digital scale in transition from one digital level to the next. This parameter is convenient to estimate the accuracy characteristics of the DAC or the ADC.

Description of the DAC test blocks

The multi-function DAC units as a part of VLSI microprocessor without additional structural and topological features were designed and manufactured to evaluate the feasibility of these characteristics, the DAC and ADC in the framework of the domestic SOI CMOS technology with the design rules of 250 nm [2, 3] in the absence of a complete and required set of statistical data by technological spread of the elements' parameters. Two DAC architectures are used: based on the resistive matrix R-2R and on the basis of controlled transistored current sources. In the first case, the DNL DAC is mainly determined by the relative dispersion of the resistors in the matrix R-2R, and in the second case — by a relative dispersion of the parameters of transistors in the controlled transistored current sources. In turn, the DNL of the widespread ADC class of successive balancing depends on DNL DAC in the feedback loop [4]. This ADC was used by the authors in the design of the monitoring unit of VLSI microprocessor [5]. Thus, evaluating the mentioned technology on the possibility to obtain the certain accuracy characteristics of the DAC, an indirect conclusion could be made about such ADC characteristics.

The test structures of the two 14-bit digital-to-analog converters with a common parallel input and output of synchronization were designed as part of the work of Scientific Research Institute for System Studies of the Russian Academy of Sciences. The input data come simultaneously to both digital-to-analog converters and becomes stored in the input registers on the negative-going transition of the synchronization. Fig. 1 shows a topology of the multi-function block.

The DAC block area on the basis of a resistive matrix R-2R was 0,15 mm², and the DAC area based on the controlled transistored current sources -0.075 mm².

Measurement results

The test patterns were made by domestic enterprises as part of a 64-bit microprocessor with low power consumption [6]. The digital input code of saw-like signal was used to assess the accuracy of the conversion (sequential searching of the input values). The main results of the simulation are shown in the table. The investigations were carried out at a synchronization frequency of 500 kHz. Fig. 2 shows the DAC transfer characteristic based on the resistive matrix R-2R. The measurements were carried out for a batch of five chips averaged over 10 measurements under typical operating conditions. The axis of ordinates represent the DAC output voltage normalized by the quantization step.

Fig. 3 shows the dependence of the differential non-linearity expressed in the values of the least significant bit (LSB) on the DAC input code. It is seen that DNL is less than three LSB.

Fig. 4 shows the transfer characteristic of the DAC on the basis of controlled transistored current sources. The measurements were carried out for a batch of five chips averaged over 10 measurements under typical operating conditions.

Fig. 5 shows the dependence of the differential non-linearity expressed in the values of the least significant bit (LSB) of the DAC input code. It is seen that DNL is less than five LSB.

Analysis of the results

Let's suppose that a matrix of resistors and transistors in the DAC functionally were made precisely and all the recommended action to ensure equivalence of the parameters of the matrix's elements were taken. As mentioned, the relative dispersion of parameters of the elements of the matrix would be determined by technology spread, but in fact it would be determinated by the capabilities of technology. The relative

variation affects the linearity of the transfer characteristics. Where the error of the analog signal change corresponding to a change in the LSB unit in digital code exceeds a predetermined value, there the differential nonlinearity error occurs. DNL-error of the converter is defined as the maximum differential nonlinearity to be found at any transition. If the differential nonlinearity of the DAC is less than 1 LSB at any transition (fig. 3, 5), the DAC is called non-monotonic, and its transfer characteristic contains one or more limited highs or lows. The differential nonlinearity greater then + 1 LSB is undesirable, even it does not cause deviation from the monotonicit, In many DAC applications (especially in the closed systems, where non monotonicity can change the negative feedback to the positive feedback), the monotonicity of the DAC is very important. Commonly, it is clearly determined from the transfer characteristic, althiugh if the differential nonlinearity is guaranteed to be less than one LSB, the device must be monotonic.

The weight of the LSB of the 12-bit DAC is 4 times over the weight of the LSB of the 14-bit DAC, however, analyzing the measurements in fig. 3, we can see that the DNL is less than 0,875 LSB for 12-bit conversion scale. In fig. 5, there are only three indications slightly greater than LSB in conversion to the 12-bit scale conversion. Thus, it can be said with high probability that the development of the 12-bit MF blocks of the ADC as part of VLSI by domestic SOI CMOS technology with the design rules of 250 nm leads to the positive results. It was shown in the examples for two DAC architectures, and there are reasons to believe that the positive result will be achieved in the development of 12-bit ADC with successive balancing architecture.

References

1. **Kester U.** *Analogo-cifrovoe preobrazovanie*. Moscow, Tehnosfera, 2007 (in Russian).

2. **Transistor** so structuroi metal-okisel-poluprovodnik na podlozhke kremnii na izolyatore: *pat. 2477904 Ros. Federacii:* MPK H01L29/78/ Babkin S. I., Volkov S. I., Glushko A. A.; za-yavitel i patentoobladatel Uchrezhdenie Rossiiskoi akademii nauk Nauchno-issledovatelskii institute sistemnyh issledovanii RAN (NIISI RAN) (RU); zayavl. 25.07.2011; published 20.03.2013 (in Russian).

3. Volkov S. I. Opyt razrabotki radiacionno-stoikih bibliotek i SBIS s primeneniem specializirovannoi SAPR. URL: http://www.myshared.ru/slide/46/770/ (date of treatment: 2013) (in Russian).

4. CMOS Integrated Analog-to-Digital and Digital-to-Analog Converters. Ed. by Rudy van de Plassche. — Boston.: Kluwer Academic Publishers, 2003. 312 p.
5. Rogatkin B. Yu., Rogatkin Yu. B. Blok monitoringa SBIS

5. Rogatkin B. Yu., Rogatkin Yu. B. Blok monitoringa SBIS mikroprocessora, VI Vserossiiskaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya "Problemy razrabotki perspektivnih mikro- i nanoelektronnyh sistem — 2014 (MES—2014)". Sb. nauchn. trudov / Pod. red. A. L. Stempkovskogo. — M.: IPPM RAN, 2014. Chast IV. P. 87—90 (in Russian).

6. Aryashev S. I., Bobkov S. G., Zubkovskiy P. S. Superskalyarnyi 64-h razryadnyi RISC mikroprocessor vstroennogo primeneniya, *III Vserossiiskaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya "Problemy razrabotki perspektivnih mikro- i nanoelektronnyh sistem — 2006* (MES—2006)". Sb. nauchn. trudov / Ed. A. L. Stempkovski. — M.: IPPM RAN, 2006, pp. 269—273 (in Russian).

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.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 23.05.2015. Подписано в печать 20.06.2015. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0715. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru