TAHO- M MIKPOCICIEMHAA

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

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.

Чугунова А. В.

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

Издается с 1999 г.

нанотехнологии и зондовая микроскопия

Басаев А. С., Павлов А. А., Богданова Д. А., Булярский С. В. Влияние дефектов на хемосорбцию водорода углеродными нанотрубками . . . 3

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

элементы мнст

Антонов А. А., Карпович М. С., Пичугин И. В., Васильев В. Ю. Разработка и верификация интегральной микросхемы драйвера "мягкой" коммутации силовых ключей для мощных источников электропитания . . . 57

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 для 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 9

(182)

2015

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Basayev A. S., Pavlov A. A., Bogdanova D. A., Bulyarsky S. V. Influence of Defects on Chemisorption of Hydrogen Carbon Nanotubes

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Abramova S. V., Zvezdin N. Y., Izyumov M. O., Paporkov V. A., Prokaznikov A. V. Complex Magnetooptical Response from the Expanse Structures of the Magnetophotonic Crystal Type . . . 18

Kutvitsky V. A., Mironova E. V., Iskhakova L. D., Tolmachev V. A., Romanova I. A. Synthesis, Properties and Applications of Glasses in $Bi_2O_3-B_2O_3-GeO_2-MoO_3$ System . . . 31

Chernov A. S., Chebanov M. A., Gridchin V. A., Vasilyev V. Yu. A Study of Regularities in Formation of the Island-Type 3D Structures During Anisotropic Etching of Si (100) in Aqueous KOH 38

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Sadkov V. D., Lopatkin A. V. Resistance of Low-Resistance Film Resistor

Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 536.36

А. С. Басаев, канд. физ.-мат. наук, зам. директора,
А. А. Павлов, канд. техн. наук, нач. отдела, e-mail: tc@tcen.ru,
Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Д. А. Богданова, канд. физ.-мат. наук, ассистент,
С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, нач. лаб., проф., e-mail: bulyar2954@mail.ru,
ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ХЕМОСОРБЦИЮ ВОДОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Поступила в редакцию 27.05.2015

Одним из важных инструментов управления электронными свойствами углеродных нанотрубок, после завершения процессов их роста, является адсорбция атомов и молекул из внешней среды. При этом процессы дефектообразования также оказывают влияние на адсорбцию. Для глубокого понимания этого явления в данной работе строится квантовомеханическая модель химической адсорбции водорода на углеродные нанотрубки, в которых имеются дефекты Стоуна— Уэйлса. В результате расчетов показано, что при "регулярной" хемосорбции водорода энергия адсорбции и ширина энергетической щели меняются по сравнению с бездефектной одностенной нанотрубкой, но тенденции остаются неизменными: с увеличением степени водородного покрытия ширина энергетической щели растет, а проводимость и энергия адсорбции (с учетом знака) убывают.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, адсорбция, дефект Стоуна—Уэйлса, энергия адсорбции, ширина homo-lumo щели

Разветвленная удельная поверхность УНТ, достигающая сотен квадратных метров на грамм, определяет их высокую сорбционную способность [1]. Она обеспечивает возможность адсорбции больших количеств инертных газов, водорода, металлов, воды и т. д. Изучение процессов адсорбции углеродными нанотрубками, выявление природы этих процессов и определение их параметров актуальная проблема нанотехнологий [2, 3]. Адсорбция примесей на углеродную трубку оказывает существенное влияние на ее электронную структуру, вплоть до изменения типа проводимости на противоположный. В научной литературе имеются сведения о влиянии тех или иных дефектов на процессы адсорбции [4-6], однако роль дефектов в настоящее время исследована недостаточно.

В частности, в работах [4, 5] указывается на то, что при наличии в одностенных углеродных нанотрубках (OУНТ) структурного дефекта примесные атомы охотнее адсорбируются именно на этих дефектах. В связи с этим в данной работе исследуется один из важнейших дефектов — дефект СтоунаУэйлса (дефект SW). Этот дефект "поворота связи" приводит к появлению на графеновой плоскости ОУНТ двух пятиугольников и двух семиугольников. Для исследования были выбраны два типа нанотрубок с хиральностями (6,0) и (8,0) — длиной в пять элементарных циклов каждая. Для чистых бездефектных оптимизированных ОУНТ этих хиральностей была вычислена homo-lumo-щели: 2,3 эВ для (6,0) и 2,6 эВ для (8,0) соответственно. Для каждого типа нанотрубок моделировалось по две ситуации: один дефект SW и два дефекта SW, расположенные диаметрально симметрично (рис. 1).

Расчеты показали, что для ОУНТ с одним дефектом (6,0) ширина запрещенной зоны — 2,8 эВ, а для ОУНТ этого же типа, но с двумя дефектами — 3,1 эВ. Таким образом, дефекты увеличивают ширину запрещенной зоны для трубок с хиральностью (6,0). Для нанотрубок с хиральностью (8,0) ширина запрещенной зоны с одним и двумя дефектами Стоуна—Уэйлса одинакова и составляет 2,6 эВ, т. е. не изменяется.



Рис. 1. Слева направо нанотрубки: (6,0) с одним дефектом SW; (6,0) с двумя дефектами SW; (8,0) с одним дефектом SW, (8,0) с двумя дефектами SW Fig. 1. From left to right CNT: (6.0) with one SW defect; with two defects; (8.0) with one SW defect, with two defects

Для исследования процессов хемосорбции водорода на дефектных нанотрубках моделировалось "регулярное" покрытие нанотрубки водородными атомами вдоль ее оси. Рассматривались две ситуации: одна пара атомов водорода на единичную ячейку и две пары атомов на ячейку нанотрубки. При этом граничные ячейки не рассматривались. Из всех возможных вариантов покрытия при одной и той же его величине наиболее предпочтительными оказались те, что представлены на рис. 2.

Результаты вычислений хемосорбции 8 и 16 атомов водорода на внешнюю поверхность нанотрубок хиральности (6,0) с дефектами представлены в таблице. Расчеты показывают, что хемосорбция водорода на внешней поверхности нанотрубки (6,0) увеличивает ширину homo-lumo-щели, а это уменьшает проводимость системы в сравнении с чистой дефектной трубкой. Справедливы следующие соотношения:

- для чистой ОУНТ: $E_g[(6,0)] < E_g(6,0) +$ $+ 1SW] < E_g[(6,0) + 2SW],$
- для ОУНТ с 8 атомами Н: $E_g[(6,0) + 1SW] < E_g[(6,0) + 2SW] < E_g[(6,0)],$
- для ОУНТ с 16 атомами H: $E_g[(6,0) + 2SW] < E_g[(6,0) + 1SW] < E_g[(6,0)].$

ОУНТ с хиральностью (6,0), на которую атомы водорода не адсорбировались (чистая), обладает меньшей энергией homo-lumoщели и, соответственно, большей проводимостью, нежели ОУНТ с

дефектами. Хемосорбция водорода меняет ситуацию: нанотрубка без дефектов увеличивает ширину homo-lumo (проводимость ее уменьшается) по сравнению с дефектными нанотрубками с тем же числом адсорбированных атомов водорода. Энергия адсорбции ОУНТ (6,0) с дефектами уменьшается с увеличением покрытия, но во всех случаях остается выше энергии адсорбции на чистой ОУНТ (6,0).

Для нанотрубок с хиральностью (8,0) также наблюдается уменьшение энергии адсорбции с ростом покрытия, но во всех случаях она остается выше энергии адсорбции на чистой ОУНТ (8,0).

Таким образом, присутствие дефектов Стоуна— Уэйлса влияет на процессы хемосорбции водорода. Для "регулярной" хемосорбции водорода энергия



Рис. 2. Слева направо нанотрубки: (6,0) с одним дефектом SW и 8 адатомами; (6,0) с двумя дефектами SW и 16 адатомами; (8,0) с одним дефектом SW 8 и адатомами, (8,0) с двумя дефектами SW и 16 адатомами Fig. 2. From left to right CNT: (6.0) with one SW defect and 8 adatoms; with two defects and 16 adatoms; (8.0) with one SW defect and 8 adatoms, with two defects and 16 adatoms

Результаты расчетов энергетических параметров при адсорбции водорода на внешнюю поверхность нанотрубок с хиральностью (6,0), содержащих один и два дефекта Стоуна—Уэйлса

Results of calculation of the energy parameters during adsorption of hydrogen on the outer surfac
of CNT with chirality of (6.0) containing one and two Stone—Wales defects

Число адсорбированных атомов водорода Number of the adsorbed	Нанотрубка (6,0) с одним дефектом SW CNT (6.0) with one SW defect		Нанотрубка (6,0) с двумя дефектами SW CNT (6.0) with two SW defects		Нанотрубка без дефектов CNT without defects	
atoms of hydrogen	Eads, eV	Eg, eV	Eads, eV	Eg, eV	Eads, eV	Eg, eV
Чистая* <i>Pure</i> *		2,83		3,09		2,30
8 H	-2,31	3,00	-2,30	3,22	-2,81	3,64
16 H	-2,47	3,35	-2,42	3,24	-3,07	3,65

Примечание: * чистая, на которую атомы водорода не адсорбированы; *Eads* — энергия хемосорбции водорода; *Eg* — ширина homo-lumo щели для нанотрубок.

Note: The pure one, on which atoms of hydrogen are not adsorbed; Eads — energy of chemisorption of hydrogen; Eg — width of homo-lumo gap for nanotubes.

адсорбции и ширина энергетической щели изменяются по сравнению с бездефектной ОУНТ, но тенденции остаются неизменными: ширина энергетической щели растет, а проводимость и энергия адсорбции (с учетом знака) убывают при увеличении внешнего водородного покрытия. Исходя из этого следует учитывать, что в условиях реального эксперимента с водородной хемосорбцией, в том числе при измерении и анализе спектров термодесорбции и электрических свойств нанотрубок, наличие структурных дефектов будет оказывать очень серьезное влияние на результаты эксперимента. Возможно, это является причиной большого разброса существующих экспериментальных данных по энергетике адсорбции, приведенных различными авторами [4-6].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований.

Список литературы

1. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 484 с.

2. Булярский С. В., Басаев А. С. Термодинамика и кинетика адсорбции атомов и молекул углеродными нанотрубками // ЖЭТФ. 2009. Т. 135, № 4. С. 788—799.

3. Булярский С. В., Басаев А. С. Адсорбция углеродными нанотрубками // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 12 (116). С. 16—55.

4. Letardi S., Celino M., Cleri F., Rosato V. Atomic hydrogen adsorption on a Stone—Wales defect in graphite // Surface Science. 2002. Vol. 496, $N_{\rm 2}$ 1–2. P. 22–38.

5. Zhang Z., Cho K. Ab initio study of hydrogen interaction with pure and nitrogen-doped carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, \mathbb{N} 7. P. 075420.

6. Tabtimsai C., Keawwangchai S., Nunthaboot N., Ruangpornvisuti V., Wanno B. Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone-Wales defected single-walled carbon nanotubes // J. Mol. Model. 2012. Vol. 18, N_{2} 8. P. 3941-3949.

A. S. Basayev¹, Ph. D., Deputy Director, **A. A. Pavlov**¹, Ph. D., Head of Department, tc@tcen.ru, **D. A. Bogdanova**², Ph. D., Assistant, **S. V. Bulyarsky**², D. Sc., Professor, Head of Laboratory, bulyar2954@mail.ru

¹ Institute of Nanotechnologies for Microelectronics, RAS
 ² Ulyanovsk State University

Influence of Defects on Chemisorption of Hydrogen by Carbon Nanotubes

An important tool for control of the electronic properties of carbon nanotubes (CNT) after termination of the process of their growth is adsorption of the atoms and molecules from the environment. At that, the defect-formation processes also have an impact on adsorption. For a deeper understanding of this phenomenon the authors of the article constructed a quantum-mechanical model of the chemical adsorption of hydrogen by carbon nanotubes, which have Stone-Wales defects. Calculations show that in case of a "regular" chemisorption of hydrogen the energy of adsorption and the energy gap change, compared with a defect-free single-wall nanotubc, but the trends remain the same: with an increase of hydrogen coating the width of the energy gap grows, and the conductivity and adsorption energy (with account of the sign) decrease.

Keywords: carbon nanotubes, adsorption, Stone-Wales defect, adsorption energy, width of homo-lumo gap

Ramified specific surface of the carbon nanotubes (CNT) of hundreds of square meters per one gram determines their high sorbtion ability [1]. It ensures adsorption of considerable quantities of the inert gases, hydrogen, metals, water, etc. Studying of the adsorption of CNT, revealing of their nature and determination of their parameters is a topical problem of nanotechnologies [2, 3]. Adsorption of impurities by CNT essentially influences its electronic structure, up to the opposite change of the conductivity. In literature there are data on the influence of defects on the adsorption [4–6], however, their role has not been sufficiently investigated.

In particular, in [4, 5] it is pointed out that, if one-wall carbon nanotubes (OCNT) are present in a structural defect, the impurity atoms are more easily adsorbed in it. The given work studies one of the major defects — Stone—Wales defect (SW defect). This defect of "a bond return" leads to occurrence of two pentagons and two heptagons on the graphene plane of OCNT. For this research two types of CNT were selected — with chiralities of (6.0) and (8.0) and length of five elementary cycles, each. For pure faultless optimized OCNT of these chiralities homo-lumo gap was calculated: 2,3 eV for (6.0) and 2,6 eV for (8.0), accordingly. For each type of CNT two situations were modeled: one SW defect and two SW defects, diametrically and symmetrically located (fig. 1).

Calculations demonstrated that for OCNT with one defect (6.0) the width of the forbidden zone was 2,8 eV, and for OCNT of the same type but with two defects -3,1 eV. Thus, the defects increase the width of the forbidden zone for tubes with chirality of (6.0). For the nanotubes with chirality of (8.0) the width of the forbidden zone with one and two Stone-Wales defects is the same and is equal to 2,6 eV, i.e. it does not change.

For research of the chemisorption of hydrogen its "regular" coating was modeled on the defective CNT with hydrogen atoms along the axis. Two situations were considered: one pair of atoms of hydrogen per a single cell and two pairs of atoms per CNT cell. At that, the boundary cells were not considered. From the possible versions of coating with the same size the most preferable were the ones presented in fig. 2.

The results of calculation of the chemisorption of 8 and 16 atoms of hydrogen on the external surface of CNT with chirality of (6.0) and with defects are presented in the table. The calculations show that chemisorption of hydrogen on the external surface of CNT (6.0) increases the width of the homo-lumo gap, and this reduces the conductivity of the system in comparison with a pure defective tube. The following parities are fair:

- for a pure OCNT:
- $E_g[(6,0)] < E_g[(6,0) + 1SW] < E_g[(6,0) + 2SW],$
- for OCNT with 8 atoms of H: $E_g[(6,0) + 1SW] < E_g[(6,0) + 2SW] < E_g[(6,0)],$
- for OCNT with 16 atoms of H: $E_g[(6,0) + 2SW] < E_g[(6,0) + 1SW] < E_g[(6,0)].$

OCNT with chirality of (6.0) on which atoms of hydrogen were not adsorbed (pure), had less energy than the homo-lumo gap and bigger conductivity, than OCNT with defects. Chemisorption of hydrogen changes the situation: free of defects CNT increases the width of homo-lumo gap (its conductivity decreases), in comparison with the defective CNT with the same number of the adsorbed atoms of hydrogen. The energy of adsorption of CNT (6.0) with defects decreases with an increase of coating, but in all cases it remains higher than the energy of adsorption on pure CNT (6.0).

For CNT with chirality of (8.0) we also witness a decrease of the energy of adsorption with a growth of coating, but it is still higher than the energy of adsorption on a pure CNT of (8.0).

Thus, presence of Stone—Wales defects influences the chemisorption of hydrogen. For a "regular" chemisorption the energy of adsorption and the width of the energy gap change in comparison with a defectless OCNT, but the trends are invariable: the width of the energy gap grows, while the conductivity and energy of adsorption (with account the sign) decrease, if the external hydrogen coating increases.

Proceeding from this it is necessary to take into account, that in the conditions of a real experiment with hydrogen chemisorption, including measurement and analysis of the spectra of the thermal desorption and electric properties of CNT, the presence of structural defects has a serious impact on the results of the experiment. Probably, it is the reason for a wide scatter of the existing experimental data concerning the energy of adsorption [4–6].

The work was done with support of the Ministry of Education and Science of RF within the framework of the state support for scientific research works.

References

1. **Bulyarskiy S. V.** Uglerodnye nanotrubki: technologia, upravlenie svoyctvami, primenenie. Ulyanovsk, "Streshen" 2011, 484 p.

2. **Bulyarskiy S. V., Basaev A. S.** Termodynamica i kinetica adsorbtcyi atomov i molekul uglerodnymy nanotrubkamy. *JETF*, 2009, vol. 135, no. 4. pp. 788–799.

3. Bulyarskiy S. V., Basaev A. S. Adsorbtcya uglerodnymy nanotrubkamy. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*, 2009, no. 12 (116), pp. 16–55.

4. Letardi S., Celino M., Cleri F., Rosato V. Atomic hydrogen adsorption on a Stone—Wales defect in graphite. *Surface Science*, 2002, vol. 496, no. 1–2, pp. 22–38.

5. Zhang Z., Cho K. Ab initio study of hydrogen interaction with pure and nitrogen-doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, no 7, pp. 075420.

6. Tabtimsai C., Keawwangchai S., Nunthaboot N., Ruangpornvisuti V., Wanno B. Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone-Wales defected single walled carbon nanotubes. *J. Mol. Model*, 2012, vol. 18, no. 8, pp. 3941–3949.

Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 537.624.7

С. В. Абрамова¹, магистр, e-mail: s.abramova93@mail.ru, **Н. Ю. Звездин**¹, магистр, e-mail: gudzon-88@mail.ru, **М. О. Изюмов**², ст. науч. сотр., e-mail: milhail-izyumov@yandex.ru, **В. А. Папорков**¹, доц., e-mail: pva@univ.uniyar.ac.ru, **А. В. Проказников**², вед. науч. сотр., e-mail: prokaznikov@mail.ru

¹ Ярославский Государственный Университет им. П. Г. Демидова

² Ярославский филиал Физико-технологического института РАН

СЛОЖНЫЙ МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ОТ ОБЪЕМНЫХ СТРУКТУР ТИПА МАГНИТОФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Поступила в редакцию 15.03.2015

Показано, что в результирующий магнитооптический отклик системы типа магнитофотонного кристалла вносят вклад как коллективные интерференционные явления от упорядоченных элементарных рассеивателей, так и эффекты, связанные с дифракционными особенностями рассеяния света на отдельном элементе структуры, а также наложение эффектов различного уровня трехмерной структуры.

Ключевые слова: магнитооптика, магнитооптический эффект Керра, трехмерные структуры, интерференция, петли гистерезиса, периодические зависимости

Введение

В настоящее время одним из распространенных методов исследования магнитных и магнитооптических свойств структур, особенно в нанометровом диапазоне размеров, являются магнитооптические измерения различных характеристик, прежде всего магнитооптического экваториального эффекта Керра (МОЭЭК). Особый интерес представляют структуры, обладающие свойством периодичности. Подобные структуры носят название магнито-фотонных кристаллов и обладают рядом уникальных свойств. При определенных условиях эксперимента в них наблюдается резкий рост отклика системы на внешнее воздействие электромагнитным излучением [1, 2]. Такого рода упорядоченные структуры использовали также для исследования процессов перемагничивания микроскопических магнитных частиц на субмикрометровом уровне [3]. Однако формирование магнитооптического отклика представляет собой комплексный процесс наложения различных явлений, отражающих как магнитные, так и оптические свойства системы, а также их взаимосвязь, так что однозначная трактовка результатов подобных измерений представляет собой достаточно непростую процедуру. Большое число фундаментальной научной литературы посвящено этим аспектам [4—6], однако запросы современной науки ставят перед исследователями новые задачи. Это связано прежде всего с усложнением исследуемых структур как с точки зрения топологии поверхности, так и с точки зрения состава исследуемых веществ, которые могут представлять собой чередующиеся слои нанометровой толщины (см. например, [7]).

Магнитооптика и магнитные явления в тонких и сверхтонких пленках привлекают к себе особое внимание в связи с потенциальной возможностью использования в электронных устройствах новых поколений [8]. Сложность интерпретации результатов для структур с размерами порядка нескольких длин волн для какого-либо измерения состоит в том, что в этом случае приходится принимать во внимание возможность проявления различного рода явлений, имеющих различную природу. В нашем случае размеры поперечного сечения элементарных рассеивателей либо типа вертикальных колонн, либо в форме вертикальных стенок имеют порядок нескольких длин волн падающего электромагнитного излучения, т. е. порядок нескольких микрометров, в то время как толщина металлического покрытия верхних граней составляет единицы нанометров. Подобная структура исследовалась, в частности, в работе [3], где было установлено, что петли гистерезиса, полученные в дифракционных максимумах различных порядков, содержат информацию о магнитной структуре отдельных рассеивателей.

Особое внимание уделяется магнитным и магнитооптическим свойствам периодических структур микрометровых и субмикрометровых размеров различной формы, особенно точкам и полоскам. Изучение подобных массивов субмикрометровых элементов является основой для разработки магнитной памяти и наноструктурированной записывающей информацию среды, в то время как взаимодействие между элементами определяет пределы интеграции магнитной памяти и записывающих сред. Эффекты взаимодействия между элементами в массивах гораздо меньше исследованы по сравнению с размерными эффектами. Дифракционный магнитооптический эффект Керра (ДМОЭК) является наиболее подходящим для исследования подобных эффектов, поскольку они проявляют высокую чувствительность к фиксации малейших изменений намагниченности тонких пленок и очень малых элементов [9]. ДМОЭК предоставляет ценную информацию о распределении намагниченности и ее анизотропии вследствие необычайной чувствительности метода к магнитным неоднородностям [9, 10].

Возникает важная задача более детального исследования связи различных деталей топологии поверхности и специфики обработки поверхности и структур с формированием результирующего магнитооптического отклика сложной системы, при наличии различных резонансных, интерференционных и дифракционных явлений ввиду соизмеримости характерных размеров системы и длины волны возбуждающего электромагнитного излучения.

В настоящей работе показано, что в результирующий магнитооптический отклик исследуемой системы вносят вклад как коллективные интерференционные явления от упорядоченных элементарных рассеивателей, так и эффекты, связанные с дифракционными особенностями рассеяния света на отдельном элементе структуры, а также наложение эффектов различного уровня, вообще говоря, трехмерной структуры.

Технология изготовления структур и методика проведения эксперимента

Структуры изготавливались на базе стандартных кремниевых пластин КЭФ-4.5 с ориентацией (100). Затем формировались вертикальные "колонны" плазмохимическим травлением посредством стан-



Рис. 1. Кремниевые структуры в форме вертикальных "круглых" колонн с напылением слоя кобальта толщиной 6 нм Fig. 1. Silicon structures in the form of vertical "round" columns with a layer of cobalt with thickness of 6 nm

дартного Bosch-процесса через хромовую (Cr) маску толщиной 30 нм с использованием взрывной литографии (lift-off lithography). Результат описанной процедуры при различных параметрах травления представлен на рис. 1. Отметим, что Boschпроцесс является циклическим, двухстадийным процессом травления, который включает чередующиеся процессы, в частности, травления в составе SF₆ (2...5 с) и пассивации в C₄F₈ (2...5 с). Чередование этих процессов обусловливает характерную структуру боковых стенок, сформированных при анизотропном травлении [11, 12]. Боковые, вертикальные стенки при этом имели заметные шероховатости, отражающие смену стадий сложного процесса травления. Отметим, что результат снятия верхней маски из хрома на структуре на рис. 1 выразился как в уменьшении поперечных размеров, так и в небольшом травлении острых углов у столбчатых структур, так что конечная форма сечения колонн отличалась от прямоугольной и была близка к круглой. Структуры второго типа в форме полосок (рис. 2) формировались похожим способом, но использовалась маска из полимерного покрытия, поэтому изменений структуры на этапе снятия маски не наблюдалось. На следующем этапе для структур обоих видов напылялся слой кобальта толщиной 6 нм магнетронным напылением. Таким образом, образец был покрыт слоем кобальта (6 нм), включая нижнее пространство между структурами (дно массива структур) и их стенки. Один из образцов со структурами в виде продольных полосок отжигался в вакууме после напыления слоя Со толщиной 6 нм при температуре 400 °C в течение 60 мин, в то время как другой образец не подвергался отжигу. Столбчатая структура третьего типа с прямоугольными колоннами, показанная на рис. 3,

изготавливалась так же, как и первого, разница заключалась в том, что перед нанесением верхнего слоя Со структура окислялась и затем напылялся слой золота толщиной 10 нм. Поперечные размеры структурных элементов всех трех типов образцов, а также высота колонн и полос различались. Структуры типа колонн не отжигались.

В работе исследовались угловые зависимости магнитооптического эффекта Керра (МОЭЭК) и коэффициентов отражения, снятые для различных взаимных ориентаций поверхности образца и направления внешнего магнитного поля. Измерения проводились при комнатной температуре согласно методике, детально изложенной в работе [13]. Образец помещался между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле частотой 30 Гц с амплитудой 250 Э, достаточной для магнитного насыщения образца [13]. Поляризованный в плоскости падения (р-волна) лазерный пучок света $(\lambda = 632 \text{ нм})$ диаметром 1 мм падал на поверхность пленки под разными углами и при разной ориентации образцов относительно плоскости падения и магнитного поля в стандартной конфигурации для измерений МОЭЭК. Измерялась величина

$$\delta = \Delta I / I(0), \tag{1}$$

где $\Delta I = I(H) - I(0)$. Здесь I(H) — интенсивность света, отраженного от намагниченной поверхности, а I(0) — от ненамагниченной, H — напряженность магнитного поля. Значение ΔI пропорционально переменной составляющей тока фотоприемника, I(0) — его постоянной составляющей. Коэффициент отражения определялся как отношение постоянной составляющей интенсивности отраженной волны I(0) к интенсивности I_{in} падающей волны: $R = I(0)/I_{in}$.



Рис. 2. Кремниевые структуры в форме полосок с вертикальными стенками с напылением слоя кобальта толщиной 6 нм Fig. 2. Silicon structures in the form of strips with vertical walls and a layer of cobalt with thickness of 6 nm



Рис. 3. Кремниевые структуры в форме вертикальных прямоугольных колонн со слоем оксида и напылением слоя золота толщиной 10 нм и кобальта толщиной 6 нм: общий вид *Fig. 3. Silicon structures in the form of vertical rectangular columns with*

Fig. 3. Silicon structures in the form of vertical rectangular columns with a layer of oxide and a layer of gold with thickness of 10 nm and cobalt with thickness of 6 nm: general view

Зависимость величины δ от напряженности магнитного поля $\delta(H)$ представляла собой магнитооптическую петлю гистерезиса (МОПГ). Для построения угловых зависимостей величины МОЭЭК использовалось амплитудное значение $\delta_m = \delta(H_{\text{max}})$.

Основные экспериментальные результаты и их обработка

В ходе детального исследования магнитооптического отклика в стандартной конфигурации МОЭЭК для структур, изображенных на рис. 1 (круглые колонны), рис. 2 (структура типа полосок с отжигом и без отжига) и на рис. 3 (прямоугольные колонны), измерялись магнитооптические петли гистерезиса и коэффициент отражения при углах падения в интервале от 7 до 87°. Угол падения света изменялся с шагом 0,5°, а в области смены знака МОЭЭК — 0,25°. В результате интерференции от периодических двумерных структур формировалась интерференционная картина, так что исследовался максимум (0,0), т. е. максимум нулевого порядка. В эксперименте, когда магнитное поле было направлено перпендикулярно боковым стенкам структур, а плоскость падения луча была перпендикулярна магнитному полю для структур типа колонн и структур типа полосок, наблюдалось периодическое изменение всех характеристик, полученных оптическими и магнитооптическими измерениями. Подчеркнем, что для полосок магнитное поле направлено перпендикулярно узкой грани, а плоскость падения луча лазера была направлена вдоль полос. Наиболее наглядно эти периодические изменения для структур первого типа (круглые колонны) отражены на рис. 4, на котором хорошо заметны изменения формы петли



Рис. 4. Периодическое изменение формы петли гистерезиса от "a" к "d" в зависимости от угла падения света на образец для структур типа вертикальных колонн (первого типа). Направление падающего луча — вдоль рядов колонн. Угол падения: $a - 57,5^\circ$; $b - 58,0^\circ$; $c - 58,5^\circ$; $d - 59,0^\circ$

Fig. 4. Periodic change of the form of a hysteresis loop from "a" to "d" depending on the light angle on a sample for the structures of the vertical columns type (the first type). The direction of the incidence of beam is along the row of columns. Light angle: $a = 57,5^\circ$; $b = 58,0^\circ$; $c = 58,5^\circ$; $d = 59,0^\circ$

гистерезиса. Эти изменения выражаются в периодическом поднятии и опускании верхней и нижней частей петли гистерезиса, близких к насыщению (структур типа "гребня" см. рис. 4, *a*, *d*). Период характерных изменений формы петли гистерезиса в данном диапазоне углов падения составляет примерно 1,5...2°. Отметим, что с увеличением угла падения период этих осцилляций уменьшается. При меньших углах падения он близок к 3°.

Результаты измерений угловых зависимостей коэффициента отражения $R(\phi)$ и величины МОЭЭК $\delta(\phi)$ на структурах второго (полоски) и третьего (прямоугольные колонны) типов приведены на рис. 5, 6. Для обеих структур четко прослеживаются осцилляции этих зависимостей. Период



Рис. 5. Зависимость $R(\varphi)$, $\delta(\varphi)$, $R(\varphi)$ $\delta_m(\varphi)$ на структуре типа прямоугольных колонн. Плоскость падения света совпадает с направлением рядов колонн Fig. 5. Dependence of $R(\varphi)$, $\delta(\varphi)$, $R(\varphi)$ $\delta_m(\varphi)$ on the structure of the rectangular columns type. The plane of the incidence of light colncides with the direction of the row of columns

осцилляций, как и для структуры первого типа (круглые колонны), уменьшается с увеличением угла.

Из рис. 5 и 6 видно, что максимумы коэффициента отражения max $R(\phi)$ для структуры второго типа (полоски) совпадают с минимумами магнитооптического (MO) эффекта min $\delta_m(\varphi)$, а для структуры третьего типа (прямоугольные колонны) — с его максимумами max $\delta_m(\varphi)$, что может свидетельствовать об одинаковой природе осцилляций $R(\phi)$ и $\delta_m(\phi)$ и различии оптических и магнитных свойств исследуемых структур. Максимумам $R(\phi)$ соответствовали МОПГ, показанные на рис. 4, *c*, минимумам $R(\phi)$ — на рис. 4, а, d.

В формуле (1), определяющей величину МОЭЭК, числитель дроби $\Delta I = I(H) - I(0)$ зависит от магнитного поля и в этом смысле является магнитной составляющей эффекта. Величина I(0), пропорциональная коэффициенту отражения, является его оптической составляющей. Поэтому если величину эффекта $\delta_m(\phi)$ умножить на $R(\varphi) \sim I(0)$, то можно выделить магнитную составляющую МОЭЭК $\Delta I \sim R(\varphi)\delta_m(\varphi)$ и построить ее угловую зависимость. Эта зависимость для структур второго и третьего типов показана на рис. 5, 6. У всех структур max $R(\varphi)$ совпадают с max ($R(\varphi)\delta_m(\varphi)$).

Наиболее ярко осциллирующие зависимости величины МОЭЭК проявляются при дополнительной обработке экспериментальных данных, принцип которой схематично представлен на рис. 7. Как показали проведенные детальные исследования различных вариантов, одной из информативных характеристик, которая в большей степени отражает периодическую зависимость магнитооптических зависимостей от угла падения света, является разность D = (Gr - Rem).

Результаты измерений для структуры с круглыми колоннами, обработанные на основе такой методики, представлены на рис. 8.



Рис. 6. Зависимость $R(\phi)$, $\delta(\phi)$, $R(\phi)$ $\delta_m(\phi)$ на структуре типа вертикальных полосок. Плоскость падения света совпадает с направлением полосок





Рис. 7. Схематичное представление петли гистерезиса с изображением характерных величин, которые оптимальным образом отображают периодичность изменения свойств магнитооптического отклика структур с изменением угла падения световой волны

Fig. 7. Hysteres is loonwith the image of the characteristic sizes, which in the optimal way display periodicity of the change of properties of the magnetooptical response of the structures with a change of the angle of sigh of a light wave



Рис. 8. Зависимость величины D = (Gr - Rem) от угла падения φ света для структуры первого типа (круглые колонны) Fig. 8. Dependence of D = (Gr - Rem) on the light angle φ for the structure of the first type

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 9, 2015 -

(round columns)



Рис. 9. Схематичное представление петли гистерезиса с разложением на составные элементы (тонкие линии), которые в суперпозиции дают результирующую зависимость, наблюдаемую на эксперименте (жирные линии)

Fig. 9. Hysteresis loop with a breakdown in components (thin lines), which in a superposition give the resulting dependence observed in the experiment (thick lines)

На рисунке приведены данные только в интервале углов падения от 40 до 60°, хотя измерения проведены полностью во всем диапазоне углов от 10 до 85°, причем обнаруженные закономерности изменения характерных величин на всем измеренном интервале углов идентичны. Отметим, что картины, изображенные на рис. 4, а также на рис. 7, имеют место для структуры третьего типа (прямоугольные колонны) (см. рис. 3) и для неотоженных структур второго типа (полоски) (см. рис. 2) в конфигурации, когда магнитное поле направлено перпендикулярно узкой грани структуры, а плоскость луча падающего света направлена вдоль полосок. Подобные петли гистерезиса, форма которых зависит от угла падения, наблюдаются лишь при определенных ориентациях плоскости падения света относительно рядов колонн или полосок.

Отмеченная закономерность может быть представлена в виде наложения двух петель с различной формой и динамикой изменения в зависимости от угла падения света, что схематично показано на рис. 9. Результирующие петли гистерезиса в этом случае определяются следующим



Рис. 10. Петли гистерезиса, измеренные на структуре второго типа (полоски) при углах падения: $a - 52,5^{\circ}$ (δ_1) и $b - 54,0^{\circ}$ (δ_2); $c - MOП\Gamma$ на участке "a" пленки ($\delta_a = \delta_1 + \delta_2 G_+$); $d - MOП\Gamma$ на участке "b" ($\delta_b = \delta_1 - \delta_2 G_-$)

Fig. 10. Hysteresis loops on the structure of the second type (strips) at the angles of sight: $a - 52,5^{\circ}(\delta_1)$ and $b - 54,0^{\circ}(\delta_2)$; $c - magnetooptical hysteresis loop on the sight "a" of the film (<math>\delta_a = \delta_1 + \delta_2 G_+$); $d - magnetooptical hysteresis loop on the sight "b" (<math>\delta_b = \delta_1 - \delta_2 G_-$)

образом: при max $R(\varphi)$ — это $\delta_1 = \delta_a + \delta_b$, при min $R(\varphi)$ — это $\delta_2 = \delta_a - \delta_b$, где δ_1 — МОПГ первого типа (рис. 4 *c*; 9, *a*), δ_2 — МОПГ второго типа (рис. 4, *a*, *d*; 9, *b*); $\delta_{a,b}$ — петли гистерезиса двух участков пленки, на которых формируется интерференционный отклик.

Для проверки этой гипотезы на структуре второго типа (полоски) брались петли гистерезиса, измеренные при близких углах падения, при которых наблюдались петли первого (δ_1) и второго (δ_2) типов, которые схематично показаны на рис. 7, строились петли: $\delta_a = \delta_1 + \delta_2 G_+, \delta_b = \delta_1 - \delta_2 G_-$, где G_{\pm} — эмпирические коэффициенты (~1).

Результат такого построения представлен на рис. 10. Из рис. 10, *c*, *d* видно значительное различие магнитных свойств участков, формирующих МО сигнал. Величины МОЭЭК при этом различаются на порядок. Причиной последнего может быть разная толщина слоя Со этих областей. На магнитооптических петлях гистерезиса, измеренных на структуре, подвергнутой отжигу, форма петли не зависела от угла падения, что свидетельствовало об одинаковости магнитных свойств участков пленки, формирующих интерференционный отклик.

На рис. 6 для сравнительного анализа на одном графике построены угловые зависимости $R(\varphi)$, $\delta_m(\varphi)$ и их произведения $R(\varphi)\delta_m(\varphi)$, измеренные на структуре второго типа (полоски). Как это следует из рисунка, в пределах погрешности измерений заметно хорошее совпадение экстремумов разных зависимостей. Графики, представленные на рис. 5, 6, свидетельствуют о том, что разные эффекты дают свой вклад в общий конечный результат МОЭЭК. Последняя зависимость на рис. 5, 6 вида $R(\phi)\delta_m(\phi)$ свидетельствует о наличии вклада магнитной составляющей в результирующий эффект, поскольку эффект влияния знаменателя в выражении для зависимости δ_m(φ) компенсируется множителем $R(\phi)$. Остающаяся после этого осцилляционная зависимость свидетельствует о вкладе в результат числителя, отражающего магнитные свойства системы. Характерным свойством этой зависимости является согласованность с той же регулярностью характерных изменений, что и для двух других величин. Измерения, выполненные на структуре третьего типа (прямоугольные колонны) при ориентации плоскости падения света под углом 45° относительно направления рядов колонн, показали отсутствие отмеченных выше осцилляций при углах падения больше 15°.

Анализ полученных результатов

Полученные экспериментальные результаты были проанализированы для выделения вклада в

результирующий эффект дифракционных и интерференционных явлений из-за регулярной структуры исследуемых систем. Отметим, что на характеристики дифракции, в частности, на ширину линии оказывает влияние целый ряд факторов. Во-первых, даже при идеальной структуре диспергирующего элемента (ДЭ) и отсутствии механизмов уширения, связанных с его конструкцией, угловое разрешение прибора ограничено величиной $\Delta \phi \sim (kR_0)^{-1}$, где k — модуль волнового вектора падающего электромагнитного излучения, R₀ — характерный линейный размер падающего луча (либо диспергирующего элемента в зависимости от соотношения размеров). Во-вторых, конечная ширина рефлекса будет обусловлена конечностью размеров диспергирующей матрицы. Третий фактор, который следует учесть при оценке уширения — неидеальность изготовления индивидуальных элементарных рассеивателей (ЭР) и размещения их в узлах решетки. Поглощение в элементарных рассеивателях также вносит вклад в уширение рефлексов.

Действие двух факторов — неидеальности изготовления отдельных ЭР и неидеальности размещения их в узлах решетки — может быть по порядку величины оценено без детальных расчетов. Так как действие случайного разброса по линейным размерам r_0 эквивалентно появлению в узлах ДЭ новых элементов со случайными величинами поляризуемости, причем эти эффективные случайные величины флуктуируют по знаку и величине, то разброс по r₀ приводит к появлению диффузного фона. Разброс разности фаз, следующий из разброса r_0 , приведет к неопределенности волнового вектора дифрагированного пучка порядка $k(\delta r_0/d)$, где d расстояние между столбиками. Среднеквадратичное отклонение размещения ЭР в узлах δd приведет к уширению линий рефлексов соответственно неопределенности в k порядка $k(\delta d/d)$. Подчеркнем, что задача представляет собой, по сути, задачу рассеяния на трехмерной структуре ввиду достаточно протяженных по сравнению с длиной волны вертикальных размеров системы.

Если рассмотреть для простоты понимания сути явлений интерференции в трехмерном случае систему из регулярно расположенных рассеивающих сфер, то порядок величины диффузного фона, возникающего при этом, может быть оценен одновременно с уширением из-за конечности размеров ДЭ следующим образом. В любой из схем работы ДЭ (на просвет или отражение) предполагается наблюдение в фокальной плоскости линзы, установленной на пути дифрагированного пучка. Эта схема эквивалентна наблюдению из бесконечно удаленной точки. Единственным требованием к установке линзы является то, чтобы она фокусировала практически плоский фронт. Это требование удовлетворяется при $R \gg \lambda$, *d*, где λ — длина волны падающего излучения, R — расстояние между ДЭ и линзой (положением наблюдения). Поле одного ЭР, который представляется в виде сферической поверхности, в этом случае имеет вид (см., например, [14]):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = k^2 \frac{\mathbf{e}^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \mathbf{f}(\mathbf{r}, \, \mathbf{k}, \, \mathbf{E});$$
(2)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{E}) = \alpha^{e} \mathbf{n} \times \mathbf{n} \times \mathbf{E} + \alpha^{m} \mathbf{n} \times \frac{\mathbf{k}}{k}, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{R}}{R}, \quad (3)$$

где α^e , α^m — описывают электрическую и магнитную поляризуемости среды; **г** — радиус-вектор текущей точки.

Поле излучения всего ДЭ есть сумма полей от всех ЭР:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = k^2 \sum_{l} \mathbf{f}_{l}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l}, \mathbf{k}, \mathbf{E}) \frac{\mathbf{e}^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l}| + i\mathbf{k}\mathbf{r}_{l}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l}|}, \qquad (4)$$

здесь \mathbf{r}_l — положение *l*-го узла в решетке ДЭ, представляющего собой куб, состоящий из кубических же ячеек, в узлах которых расположены проводящие, рассеивающие сферы радиусом r_0 , расстояние между которыми равно *d*. Для вычисления потока энергии, рассеянного в определенный интервал направлений, удобно разложить вектор напряженности электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ на плоские волны:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \mathbf{e}^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}.$$
 (5)

Тогда в направлении **k** поток энергии переносится только фурье-компонентой $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$ и пропорционален $\mathbf{E}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^*$, где $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^*$ — комплексно сопряженная величина вектора напряженности электрического поля ($\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$). Вычисленное таким образом эффективное сечение дифракции определяется формулой [15]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_{ind}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{E}) \left| \sum_{l} \mathbf{e}^{i\mathbf{r}_{l}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \delta_{l} \right|^{2}, \qquad (6)$$

а сечение определяется согласно: $\sigma = \int d\sigma$, здесь σ_{ind} — сечение рассеяния ЭР, $d\Omega$ — интервал телесных углов около вектора **k**', фактор δ_l учитывает относительный разброс величин α^e и α^m от узла к узлу. Среднеквадратичный разброс δ_l связан с введенным раньше среднеквадратичным разбросом δr_0 : $\sqrt{\overline{\delta}_l^2} \sim 3\delta r_0/r_0$. Величина **r**_l есть положение узла в данном случае в трехмерной решетке, представляющей собой куб, состоящий из кубиче-

ских ячеек, в узлах которых расположены проводящие, рассеивающие сферы:

$$\mathbf{r}_{l} = \mathbf{\Delta}_{l} + \mathbf{l} \cdot d, \quad \mathbf{l} = \mathbf{e}_{x} n_{x} + \mathbf{e}_{y} n_{y} + \mathbf{e}_{z} n_{z},$$
$$n_{x,y,z} = \pm 1, \ \pm 2, \ \dots, \ 1/2 N_{x,y,z}, \tag{7}$$

где N_x , N_y , N_z — число узлов ДЭ по направлениям \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , \mathbf{e}_z соответственно. Величина Δ_l характеризует случайное отклонение узла от его идеального положения, который примем равным среднеквадратичному разбросу δd .

В идеальной ситуации $\Delta_l = 0$, $\delta_l = 1$, $N_{x,y,z} \to \infty$, сумма в (6) превращается в набор δ -функций для векторов **k** и **k**', удовлетворяющих условию Лауэ: **k**'-**k** = **K**, где **K** — произвольный вектор обратной решетки, определяемый выражением

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{d} [m_1 \mathbf{e}_x + m_2 \mathbf{e}_y + m_2 \mathbf{e}_z].$$
(8)

Для оценки возникающего при $\delta_l \neq 1$, $\Delta_l \neq 0$ диффузного фона $\tilde{\sigma}_{diff}$ зададимся для них гауссовым распределением с указанными выше среднеквадратичными отклонениями. Тогда усредненная величина σ разобьется на две части:

$$\sigma = \sigma_{ind} (\tilde{\sigma}_{diff} + \tilde{\sigma}_c), \qquad (9)$$

где

$$\tilde{\sigma}_{diff} = N \left[9 \left(\frac{\delta r_0}{r_0} \right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d} \right)^2 (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 d^2 \right], \qquad (10)$$

а $\tilde{\sigma}_c$ будет представлять собой серию пиков при **k** и **k**', удовлетворяющих условию Лауэ и уширенных за счет конечности $N_{x,y,z}$:

$$\tilde{\sigma}_{c} = \left| \sum_{I} \mathbf{e}^{i \mathbf{r}_{I} (\mathbf{k}_{\perp}^{\prime} - \mathbf{k}_{\perp})} \right|^{2} = \frac{\sin^{2}(N_{x} dK_{x}/2)}{\sin^{2}(dK_{x}/2)} \times \frac{\sin^{2}(N_{y} dK_{y}/2)}{\sin^{2}(dK_{y}/2)} \cdot \frac{\sin^{2}(N_{z} dK_{z}/2)}{\sin^{2}(dK_{z}/2)}, \quad (11)$$

где **K** = $\mathbf{k}'_{\perp} - \mathbf{k}_{\perp}, \mathbf{k}'_{\perp}$, **k** $'_{\perp}$ — проекции соответствующих векторов на плоскость структуры *хОу*, ортогональную вертикальной оси *Оz*, которая направлена вдоль вертикальных стенок структуры.

Таким образом, вклад в уширение рефлекса, индексируемого вектором **К**, представляется в виде

$$\frac{d}{2\pi}\Delta |\mathbf{K}_i| \approx \frac{1}{N_i} + \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta r_0}{r_0}.$$
 (12)

Важным выводом из изложенного выше является наличие вкладов в результирующую картину двух типов: во-первых, интерференционного вклада ввиду наличия регулярной структуры, во-вторых, вклада от индивидуальных элементарных рассеивателей. Этот результат, выраженный формулой (6), является стандартным в подобной ситуации и приводится в классической научной литературе (см., например, [16]). Обычно второй множитель в формуле (6) связан с фактором когерентности и проявляется в усилении эффектов при выполнении условий когерентности и интерференции.

В направлении вдоль вертикальных стенок структур имеет место иная ситуация по сравнению с отражением света от плоскости, так что третий сомножитель в правой части (11) следует исключить и заменить его выражением, базирующимся на следующих рассуждениях. Условно это направление будем считать направлением вдоль оси *Oz*. В узких каналах между структурами возможно многократное рассеяние света по типу интерференции Фабри-Перо. Может также иметь место и интерференция лучей, отраженных от верхней и нижней (дна) плоскостей структуры. Проведем анализ вклада в наблюдаемые закономерности, который вносит интерференция света от верхних и нижних граней в виде плоских участков сложной трехмерной металлизированной магнитным материалом структуры. Оценим угловые расстояния между максимумами (минимумами) в случае интерференции двух лучей, один из которых отражается от верхней части структур, изображенных на рис. 1–3, а другой — от дна структуры.

Поскольку измерялась интенсивность дифракционного максимума нулевого порядка, а именно в нем сосредоточена интенсивность отраженной волны, то угол наблюдения (измерения) равнялся углу падения. В этом случае можно воспользоваться стандартным подходом, изложенным, например, в работе [16]:

$$2h\cos\varphi_m = \pm\lambda m^*,\tag{15}$$

где h — высота структуры; m^* — порядок интерференционного максимума, $m^* = 0, 1, 2, 3, ...; \varphi_m$ — соответствующий ему угол падения.

При $m^* = 0 \varphi = 90^\circ$. Поскольку угол не превышал 85°, то определить минимальное значение m^* затруднительно. В этом случае разумно отсчитывать порядок максимумов по-другому — со стороны малых углов, т. е. сделать замену $m \to M - m^*$, где M — максимальное значение $m^* (M = int(2h/\lambda))$. График зависимости соs φ_m от m представляет собой убывающую линейную функцию:

$$\cos\varphi_m = (\lambda M - \lambda m)/(2h). \tag{16}$$

Аппроксимировав эту зависимость линейной функцией, по тангенсу угла ее наклона, равному $\lambda/(2h)$, можно найти *h*. На рис. 11 представлены зависимости $\cos\varphi_m$ от *m* для структуры второго типа (полоски) для $R(\varphi)$ и $\delta_m(\varphi)$. Из графиков было



Рис. 11. Зависимость косинуса угла падения света, соответствующего максимумам коэффициента отражения R(m) и величины МОЭЭК $\delta(m)$ для структуры второго типа (полоски), от номера максимума m

Fig. 11. Dependence of the cosine of the light angle corresponding to the maxima of the factor of reflexion R(m) and the value of the magnetooptical equatorial Kerr effect $\delta(m)$ for the structure of the second type (strips) on the maximum number of m

определено значение $h_{1e} = 7,0$ мкм для осцилляций $R(\varphi)$ и $h_{2e} = 7,4$ мкм для осцилляций $\delta_m(\varphi)$. Из рис. 2 можно определить высоту полосок h_m , наблюдаемых с помощью электронного микроскопа. Поскольку снимок делался под углом 28° относительно плоскости пленки, то полученный результат $h_m = 6,4$ мкм следует разделить на cos(28°). В результате h = 7,2 мкм, что хорошо согласуется с измерениями для $R(\varphi)$ и $\delta_m(\varphi)$.

При малых углах падения из (15) следует:

$$2h = M\lambda, \quad M = 0, 1, 2, 3, ...,$$

причем $2h\cos\varphi \approx 2h\left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) = m^*\lambda,$ (17)
 $m^* = 0, 1, 2, 3, ...$

После преобразований получим:

$$2h - h\varphi^2 = m^*\lambda, \quad M\lambda - m^*\lambda = h\varphi^2 = m\lambda, m = 0, 1, 2, 3, ...,$$
 (18)

откуда следует выражение для угла, определяющего экстремум:

$$\varphi_m = \sqrt{\frac{\lambda m}{h}}, \qquad (19)$$

которое при *m* > 1 приводит к выражению

$$\varphi_{m+1} - \varphi_m = \sqrt{\frac{(m+1)\lambda}{h}} - \sqrt{\frac{m\lambda}{h}} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{hm}}.$$
 (20)

Отметим, что если выразить $\cos\varphi_m$ непосредственно из выражения (15), то получим: $\cos\varphi = \frac{\lambda m^*}{2h}$, которое кратно половине длины волны. Определенный вклад вносит периодическое прохождение и блокировка пучков света в каналах структур. По-

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 9, 2015 –

ложим: a + b = d, где a — характерный размер торца структуры, b — расстояние между отдельными структурами, d — период структур. Меньшее отражение при интерференции в канале вертикальной структуры происходит при следующих углах:

$$tg\phi_m = \left(\frac{2m+1}{2}\right)\frac{b}{h}, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots$$
 (21)

Большее отражение при интерференции в канале вертикальной структуры происходит при следующих углах:

$$tg\phi_m = \frac{mb}{h}, \quad m = 0, 1, 2, 3, ...$$
 (22)

При подстановке характерных размеров структур в микрометровом диапазоне, изображенных на рис. 1-3, было получено хорошее согласие в числовых оценках наблюдаемых эффектов, прежде всего периодических изменений и характерного уменьшения периода с увеличением угла падения светового луча, отсчитываемого от нормали к плоскости падения. Исследовался заданный угловой интервал, и по приведенным выше формулам вычислялось число экстремумов в заданном интервале углов падения излучения на образец. Ввиду того, что с ростом угла падения, отсчитываемого от вертикали к поверхности, расстояние между экстремумами уменьшается, полученные выше аналитические зависимости дают хорошее численное совпадение. Эти факты приводят к заключению, что все отмеченные эффекты необходимо учитывать при анализе результатов магнитооптических измерений подобных структур. Таким образом, результирующий отклик системы представляет собой совокупный результат сложного наложения интерференционных и дифракционных явлений, а также содержит информацию о свойствах индивидуального рассеивателя. В случае когда магнитные свойства поверхностей, формирующих магнитооптический отклик, различаются, форма магнитооптической петли гистерезиса зависит от угла падения света и определяется интерференцией волн, отраженных от горизонтальных и вертикальных плоскостей ступенчатой структуры. При этом характер осцилляций угловых зависимостей величины МОЭЭК и коэффициента отражения определяется ориентацией плоскости падения света относительно рядов колонн или полос микроструктуры, размерами структурных элементов и не зависит от магнитных свойств поверхностей.

Большое число научных исследований широкого спектра аспектов проблемы взаимодействия электромагнитного излучения с телами различной формы приводит к выводу о необходимости учета дифракционных явлений (см., например, [16—21] и др.). Характерными особенностями учета дифрак-

ционных эффектов являются квазипериодические изменения различных характеристик рассеяния излучения: либо угловых зависимостей, либо зависимости от длины волны падающего излучения. Учет интерференционных эффектов при рассеянии электромагнитного излучения на упорядоченных кластерах цилиндрических структур также обнаруживает периодические изменения, в частности, в диаграммах направленности для угловой зависимости интенсивности рассеянного света [22]. При уменьшении размеров рассеивающих упорядоченных структур, когда их характерные размеры становятся сравнимыми с длиной волны падающего излучения, необходим учет возможности возбуждения коллективных плазмон-поляритонных мод (см., например, [2, 23, 24] и др.). Анализ изложенных выше эффектов представляется важным в связи с вкладом подобных механизмов, при активации соответствующих процессов падающим электромагнитным излучением, в случае, когда характерные размеры структур становятся соизмеримыми с длиной волны падающего света [25]. Указанные особенности приводят к выводу о необходимости учета широкого круга различных явлений при анализе магнитооптического отклика от структур типа магнитофотоннного кристалла и, прежде всего, дифракционных эффектов на различных упорядоченных структурах. Ряд отмеченных выше эффектов приводит к квазипериодическим зависимостям различных характеристик рассеянного излучения.

Как показывает анализ соотношений, описывающих дифракционные явления, характерные особенности, описывающие осциллирующие зависимости физических величин (например, ЭПР, интерференции типа Фабри—Перо и др.) являются идентичными для различных явлений, что приводит к наложению этих эффектов в формировании результирующего отклика среды на внешнее воздействие падающего электромагнитного излучения.

Отметим, что модуляция зависимости коэффициентов отражения, приведенная на рис. 5, 6, обнаруживает похожие закономерности, что и угловые зависимости ЭПР для проводящих цилиндрических тел, приведенные, например, в работах [25, 26], а именно период характерных изменений угловых зависимостей ЭПР уменьшается с ростом угла падения луча, измеряемого от оси цилиндра.

Для детальной интерпретации наблюдаемых эффектов необходимо учесть, что для отожженных образцов со структурой в виде полос, изображенных на рис. 2, имеет место характерная зависимость без наличия структуры типа "гребня" на петлях гистерезиса. Таким образом, магнитные свойства отожженной структуры становятся более однородными по объему, тогда как у неотожженных структур имеет место различие между магнитными свойствами пленки, напыленной на верхние грани структуры, и пленки на боковых стенках и дне соответствующих структур. Этот факт оказывает существенное влияние на формирование результирующего отклика в исследуемых, вообще говоря, трехмерных структурах (см. рис. 1—3). Результирующий отклик системы формируется наложением эффектов от верхних граней, нижних граней и боковых стенок. Если магнитные свойства этих слоев отличаются друг от друга, то формируются петли, схема которых изображена на рис. 7, которая состоит из наложения двух различных петель согласно схеме, изображенной на рис. 9.

Обсуждение и выводы

Проведенные эксперименты на различных структурах типа фотонных кристаллов и анализ полученных результатов свидетельствуют о том, что в указанном диапазоне размеров элементарных рассеивателей (порядка нескольких микрометров), составляющих магнитофотонный кристалл, больших по сравнению с длиной волны падающего электромагнитного излучения, структуры ведут себя как трехмерные объекты. Результирующий магнитооптический отклик (МОЭЭК) системы типа магнитофотонного кристалла включает как коллективные интерференционные явления от упорядоченных элементарных рассеивателей, так и эффекты, связанные с дифракционными особенностями рассеяния света на отдельном элементе структуры, а также наложение эффектов различного уровня трехмерной структуры. Важным моментом рассеяния электромагнитного излучения на указанных структурах является наличие резонансных явлений, при выполнении условий, когда имеет место кратность половине длины волны падающего электромагнитного излучения характерных размеров рассеивателей. Эта характерная особенность связана с тем фактом, что основу наблюдаемых эффектов составляют интерференционные и дифракционные явления. Вклад в результирующий отклик вносят индивидуальные характеристики рассеивателей, а также интерференционные явления от различных элементов структур [25], обладающих, вообще говоря, разными магнитными свойствами. Детальный анализ экспериментальных данных позволяет выделить вклады различных компонентов в результирующий отклик. Подобный вывод можно сделать исходя из того факта, что одинаково приготовленные образцы в виде полосок с отжигом и без отжига демонстрируют различное поведение магнитного гистерезиса. В случае с отжигом не наблюдается характерного образования в виде "гребня" (см. рис. 4, *a*, *d*), что свидетельствует об однородности по объему магнитных свойств отожженных образцов, тогда как для неотожженных образцов магнитные свойства слоя кобальта на стенках и на дне структуры отличаются от магнитных свойств пленки на верхних гранях структур. Это отражается в появлении характерного "гребня" в структуре магнитного гистерезиса при определенных углах падения электромагнитного излучения.

Результаты настоящей работы могут быть использованы при анализе сигналов от структур со сложной топологией, что является важным для разработки комплексных систем, содержащих разнородные по структуре и свойствам компоненты. Полученные результаты свидетельствуют об общности исследованных явлений, относящихся к широкому кругу дифракционных и интерференционных проблем, которые находят применение в различных технических и научных аспектах.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Амирову И. И. за помощь в изготовлении структур. Фотографии структур сделаны на оборудовании ЦКП "Диагностика микро- и наноструктур" при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

1. Еременко В., Жефруа О., Новосад В., Пантье Б., Пишко В., Суш И. Дифракционное усиление магнитооптического эффекта Керра // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66, вып. 7. С. 466—469.

2. Chetvertukhin A. V., Grunin A. A., Dolgova T. V., Inoue M., Fedyanin A. A. Transversal magneto-optical Kerr effect in twodimensional nickel magnetoplasmonic crystals // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 17A942.

3. Geoffroya O., Givorda D., Otania Y., Pannetierb B., Santos A. D., Schlenkera A. M., Souchea Y. TMOKE hystereisi loops in Bragg diffraction from 2D patterns // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 121, N. 1–3. P. 516–519.

4. Argyres P. N. Theory of Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics // Phys. Rev. 1955. Vol. 97, N. 2. P. 334–345.

5. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. М.: МГУ. 1976. 327 с.

6. Звездин А. К., Котов В. А. Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука. 1988. 192 с.

7. Грюнберг П. А. От спиновых волн к гигантскому сопротивлению и далее // УФН, 2008. Т. 178, № 12. С. 1349—1358.

8. Wuttig M., Liu X. Ultrathin Metal Films. Berlin, Heidelberg, NY: Springer. 2005. Vol. 206. 384 p.

9. Costa-Kramer J. L., Alvarez-Sanchez R., Bengoechea A., Torres F., Garcia-Mochales P., Briones F. Diffractive magnetooptics, magnetic interactions, and reversal mechanisms in Co microsqare arrays // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 104420.

10. **Grimsditch M., Vavassori P.** The diffracted magneto-optic Kerr effect: what does it tell you? // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. R275–R294.

11. Laermer F., Schilp A. Method of anisotropically etching silicon // Patent N. 5501893. 26.03.1996.

12. Laermer F., Schilp A. Method of anisoptropic etching of silicon // Patent N. 6531068 B2. 11.03.2003.

13. Бунин Э. Ю., Ваганова Е. И., Наумов В. В., Папорков В. А., Проказников А. В. Усиление экваториального эффекта Керра в наноперфорированных пленках кобальта // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, вып. 13. С. 8—17.

14. Солимено С., Крозиньяни Б., Ди Порто П. Дифракция и волноводное распространение оптического излучения. М.: Мир. 1989. 664 с.

15. Бредов М. М., Румянцев В. В., Топтыгин И. Н. Классическая электродинамика. СПб.: Лань. 2003. 400 с.

16. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука. 1973. 719 с.

17. **Уфимцев П. Я.** Теория дифракционных краевых волн в электродинамике. М.: Бином. 2007. 366 с. 18. **Shapovalov K. A.** Light scattering by an arbitrary oriented

18. **Shapovalov K. A.** Light scattering by an arbitrary oriented cylinder in Wentzel – Kramers – Brillouin approximation: Extinction and absorption efficiently factors. Atmos. Ocean. Opt. 2009. Vol 22, N. 3. P. 290–294.

19. Rother T., Havemann S., Schmidt K. Scattering of plane waves on finite cylinders with non-circular cross sections. Prog. Electromag. Research. 1999. Vol. 23. P. 79–105.

20. **Gordon H. R.** Light scattering and absorption by randomly oriented cylinders: dependence on aspect ratio for refractive indices applicable for marine particles // Opt. Express. 2011. Vol. 19, N. 5. P. 4673–4691.

21. Ковтун-Кужель В. А., Дыныч Р. А., Понявина А. Н. Локализация и рассеяние электромагнитного излучения в

упорядоченных ансамблях конечных цилиндров // Проблемы физики, математики и техники. 2012. № 2 (11). С. 27—33.

22. Luk'yanchuk B. S., Ternovsky V. Light scattering by a thin wire with a surface plasmon resonance: bifurcations of a Pointing vector field // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 235432.

23. Jin Y. W., Gao D. L., Gao L. Plasmonic resonant light scattering by a cylinder with radial anisotropy // Prog. Elecromag. Research. 2010. Vol. 106. P. 335–347.

24. Белотелов В. И. Плазмонные гетероструктуры и фотонные кристаллы с перестраиваемыми оптическими свойствами. Дисс. ... на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. М.: 2012. 301 с.

25. Уфимцев П. Я. Метод краевых волн в физической теории дифракции. М.: Советское радио. 1962. 124 с.

26. **Лагарьков А. Н., Погосян М. А.** Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 9. С. 848.

S. V. Abramova¹, Magister, s.abramova93@mail.ru, N. Yu. Zvezdin¹, Magister, gudzon-88@mail.ru,

M. O. Izyumov², Senior Researcher, mikhail-izyumov@yandex.ru, **V. A. Paporkov**¹, Associate Professor,

pva@univ.univar.ac.ru, A. V. Prokaznikov², Leading Researcher, prokaznikov@mail.ru

¹ Yaroslavl State University named after P. G. Demidov

² Yaroslavl Branch of Physical Technological Institute, RAS

Complex Magnetooptical Response from the Expanse Structures of the Magnetophotonic Crystal Type

The present work demonstrates that the resulting magnetooptical response of the system of magnetophotonic crystal type is the outcome of the collective interference phenomena from regular elementary dispersers, the effects connected with the diffraction peculiarities of light scattering on a separate element of the structure, as well as superposition of the effects of different levels of a 3D structure. Diffraction and interference result in appearance of oscillating dependence on the magnetooptical characteristics. Magnetic loops are changed periodically with respect to the angle variation of the incidence light. A detailed analysis of the experimental data made it possible to distinguish contributions of different components to the resulting response. The results of the present investigation can be used for analysis of the signals from different structures with a complex topology, which consist of components with heterogeneous structures and properties.

Keywords: magnetooptics, magnetooptical Kerr effect, 3D structures, interference, hysteresis loops, periodical dependences

Introduction

The most common methods for the study of magnetic and magneto-optical structures, especially in the nanometer range, are magneto-optical measurements of characteristics, primarily equatorial magneto-optical Kerr effect (MOEAK). There are structures with periodicity which have particular interest. Such structures are called magneto-photonic crystals and have a number of unique properties. Under certain conditions they are experiencing a sharp increase in system response to external electromagnetic radiation [1, 2]. Such patterns were also used to study of the microscopic magnetization reversal of magnetic particles on the submicron level [3]. However, the formation of the magneto-optic response is a complex process of superposition of different phenomena, reflecting magnetic and optical properties of the system and their interrelationship, so that unambiguous interpretation of the measurement results is quite a difficult procedure. A large number of scientific literature is devoted to these aspects [4–6], however, the questions of science have new challenges. This is primarily due to the increasing complexity of the studied structures from the point of view of surface topology and composition of the investigated substances, which may be nanometric layers [7].

Magneto-optics and magnetic phenomena in thin and ultrathin films have attracted special attention due to the possibility of their use in an electronic device of new generations [8]. The complexity of interpreting the results for structures with dimensions of the order of several wavelengths for any measurement is that it must take into account the possibility of existence of various phenomena that have a different nature. In our case, the cross-sectional dimensions of the elementary scatterers type of vertical columns or in the form of vertical walls are of the order of several wavelengths of incident electromagnetic radiation, i.e. a few micrometers, while the thickness of the metal coating of the top faces is units of nanometers. This structure was studied in [3], where it is established that the hysteresis loop in the diffraction maxima of different orders contain information about the magnetic structure of individual scatterers.

Special attention is paid to magnetic and magneto-optical properties of periodic structures of micrometer and submicron sizes of various shapes, especially the dots and stripes. The study of arrays of such elements is the basis for the development of magnetic memory and nanostructured recording information environment, while the interaction between the elements determines the limits of integration of the magnetic memory and recording media. The interaction effects between the elements of the arrays are much less studied compared to the size effects. Diffraction magneto-optical Kerr effect (DMOEK) is the most appropriate to study such effects, because they show high sensitivity to commit any changes in the magnetization of thin films and very small elements [9]. DMOEK provides valuable information about the distribution of the magnetization and the anisotropy due to the extraordinary sensitivity of the method to magnetic inhomogeneities [9, 10].

There is a task of a more detailed investigation of the details of the topology of the surface and the specific surface treatment and structures with the formation of the resulting magneto-optical response of a complex system, in the presence of resonance, interference and diffraction phenomena due to the commensurability of the characteristic size of the system and the wavelength of incident electromagnetic radiation.

In the presented work it is shown that in the resulting magneto-optical response of the system contribute to the collective interference phenomena ordered from elementary scatterers and the effects associated with diffraction the scattering of light on a single element of the structure, and the effects of various levels, generally speaking, three-dimensional structure.

Manufacturing technology structures and methods of the experiment

Patterns were made on based of standard silicon wafers KEF-4.5 with orientation (100). Then were formed a vertical "columns" by plasma etching with through a standard Bosch process throu chromium (Cr) mask with a thickness of 30 nm using explosive lithography (lift-off lithography). The result for various parameters of the etching is presented in fig. 1. Note that the Bosch process is a cyclic, two – stage of etching, which includes alternating processes, in particular, etching in SF₆ (2...5 s) and passivation in C_4F_8 (2...5 s). The alternation between them causes the characteristic structure of the side walls that are formed by anisotropic etching [11, 12]. Lateral, vertical wall had a noticeable roughness, reflecting the shift stages complex etching. Note that the result of removing the upper mask of chromium on the structure in fig. 1 resulted in the reduction of the transverse dimension and small etching of sharp corners in columnar structures, so that the final cross-sectional shape of the columns was different from rectangular, and was close to round. The structure of the second type in the form of strips (fig. 2) was formed in a similar method, but with the mask from the polymer coating, so changes in the structure at the stage of removal of the mask was observed. The next stage for both structures was magnetron evaporation layer of cobalt with a thickness of 6 nm. Thus, the sample was covered with a layer of cobalt (6 nm), including the lower space between the structures (the bottom of the array of structures) and their walls. One of the samples with structures in the form of longitudinal strips annealed in vacuum after deposition of a layer of Co with a thickness of 6 nm at 400 °C for 60 min, and the other sample was not subjected to annealing. Columnar structure of the third type with rectangular columns (fig. 3) was made with the same method as first, the difference consisted in that before applying of the top layer of Co the structure was oxidized and then was evaporated the gold layer thickness of 10 nm. The lateral dimensions of the structural elements of the three samples and the height of the columns and bands differed. Structure type columns were not annealed.

We investigated the angular dependence of MOEAC and reflection coefficients for different mutual orientations of the sample surface and the direction of the external magnetic field. The measurements were carried out at room temperature according to the methodology [13]. The sample was placed between the poles of an electromagnet that created a magnetic field frequency of 30 Hz with an amplitude of 250 Oe, sufficient for the magnetic saturation of the sample [13]. Polarized in the plane of incidence (*p*-wave) laser light beam ($\lambda = 632$ nm) with a diameter of 1 mm was dropped on the film surface at different angles and at different orientation of the samples relative to the plane of incidence and the magnetic field in the standard configuration for measurements MOEAK. Was measured value:

$$\delta = \Delta I / I(0), \tag{1}$$

where $\Delta I = I(H) - I(0)$. Here I(H) is the intensity of light reflected from a magnetized surface, and I(0) is the intensity from nonmagnetic, H — magnetic field strength. ΔI is proportional to AC component of the photodetector, I(0) is its constant component. The reflection coefficient was defined as the ratio of the DC component of the intensity of the reflected wave I(0) to the intensity I_{in} of the incident wave: $R = I(0)/I_{in}$.

The dependence δ of the magnetic fild $\delta(H)$ consisted of a magneto-optical hysteresis loop (MOHL). To build angular dependent quantities MOEAK used peak value $\delta_m = \delta(H_{\text{max}})$.

The main experimental results and their processing

The study of the magneto-optical response in a standard configuration of MOEAK for the structures in fig. 1 (round columns), fig. 2 (structure type strips with annealing and without annealing) and fig. 3 (rectangular columns) were measured magneto-optical hysteresis loops and the reflectance at angles of incidence in the range from 7 to 87°. The angle of light changed with a step of $0,5^\circ$, and in the field of sign changes MOEAK - 0,25°. As a result of interference from two-dimensional periodic structures formed interference pattern, so we investigated the maximum of zero order (0,0). In the experiment, when the magnetic field is directed perpendicular to the side walls of the structures, and the plane of incidence of the beam perpendicular to the magnetic field for structures like columns and structures, such as stripes, was observed periodic variation in the characteristics of the obtained optical and magneto-optical measurements. We emphasized that for strips magnetic field is directed normal to the narrow face and the plane of incidence of the laser beam is directed along the strips. Most clearly these periodic changes to the structures of the first type (round columns) is illustrated in fig. 4. Noticeable changes to the shape of the hysteresis loop. They are seen in the periodic raising and lowering the upper and lower parts of the hysteresis loop close to saturation (structures, such as "comb" — fig. 4, a, d). The period is characterized by changes in the shape of the hysteresis loop in the range of angles of incidence which approximately 1,5...2°. Note that with increasing angle of incidence, the period of these oscillations decreases. At smaller angles of incidence, it is close to 3°.

The results of measurements of the angular dependences of the reflection coefficient $R(\phi)$ and MOEAK $\delta(\phi)$ on the structures of the second (strips) and third (rectangular columns) of the types shown in fig. 5, 6. For structures are clearly identifiable oscillations dependencies. The period of oscillations, as for the first type (round columns), decreases with increasing angle.

From fig. 5 and 6 it is seen that the maxima of the reflection coefficient max $R(\varphi)$ for the structure of the second type (strips) coincide with the minima of the magneto-optical (MO) effect min $\delta_m(\varphi)$, and for the structure of the third type (rectangular columns) — with its highs max $\delta_m(\varphi)$ that can testify to the similar nature of the oscillations of $R(\varphi)$ and $\delta_m(\varphi)$ and the difference in the optical and magnetic properties of the structures. The maxima of $R(\varphi)$ corresponds MOHL (Fig. 4, *c*); the minima of $R(\varphi)$ (fig. 4, *a*, *d*).

In the formula (1), defining MOAEK, the numerator of the fraction $\Delta I = I(H) - I(0)$ depends on the magnetic field and is the magnetic component of the effect. I(0), is proportional to the reflection coefficient — optical component. Therefore, if the value of $\delta_m(\varphi)$ multiplied by $R(\varphi) \sim I(0)$, we can distinguish magnetic component MOEAK $\Delta I \sim R(\varphi)\delta_m(\varphi)$ and build its angular dependence. This dependence structures for the second and third types are shown in fig. 5, 6. All structures max $R(\varphi)$ coincides with max $(R(\varphi)\delta_m(\varphi))$.

Oscillating dependence MOEAK pronounced when additional processing of the experimental data, the principle of which is shown in fig. 7. As shown by a detailed study of the various options, one of informative features, which reflects the periodic dependence of the magneto-optical dependency on the angle of incidence of light, is the difference D = (Gr - Rem). The measurement results for the structure with round columns, processed on the basis of the methodology in fig. 8. Here's some data only in the range of angles of incidence from 40 to 60°, although the measurements were conducted completely over the entire range of angles from 10 to 85°, and the regularities of the changes in characteristic values in all the measured range of angles is identical. Note that in the picture (fig. 4), and (fig. 7) holds for patterns of the third type (rectangular columns) (see fig. 3) and for not annealed structures of the second type (strips) (see fig. 2) in the configuration, when the magnetic field is directed normal to the narrow face of the structure, and the plane of the incident light beam is directed along the strips. Similar hysteresis loops shape depending on the angle of incidence are observed only at certain orientations of the plane of light incidence relative to the rows of columns or strips.

The pattern can be represented as a superposition of two loops with different shape and dynamics changes depending on the angle of light incidence (fig. 9). The resulting hysteresis loop in this case is defined: if max $R(\varphi) \delta_1 = \delta_a + \delta_b$, if min $R(\varphi)$ is $\delta_2 = \delta_a - \delta_b$, where $\delta_1 - MOHL$ of the first type (Fig. 4, c; 9, a), $\delta_2 - MOHL$ of the second type (Fig. 4, a, d; 9, b); $\delta_{a,b}$ — the hysteresis loop of the two sections of the film, which is formed by the interference signal. To verify the hypothesis on the structure of the second type (strips) were taken of the hysteresis loop, measured at similar angles of incidence at which was observed first loop (δ_1) and the second (δ_2) types (fig. 7), the loop was built: $\delta_a = \delta_1 + \delta_2 G_+$, $\delta_b = \delta_1 - \delta_2 G_-$, where G_{\pm} are empirical coefficients (~1).

The result is presented in fig. 10. Fig. 10, c, d shows a significant difference between the magnetic properties of the sections forming the MO signal. MOEAK differ considerably. The last reason may be different Co layer thickness areas. The magnetooptical hysteresis loops measured on the structure, subjected to annealing, the shape of the loop is not dependent on the incidence angle, which indicated the uniformity of the

magnetic properties of the plots of the film forming the interference signal.

In fig. 6 for the analysis built on the same chart the angular dependence of $R(\varphi)$, $\delta_m(\varphi)$ and the works of $R(\varphi)\delta_m(\varphi)$ measured at the structure of the second type (strips). As can be seen from the figure, within the error of measurements is noticeably good coincidence of the extrema of different dependencies. The graphs in fig. 5, 6 show that the different effects contribute to the overall end result MOEAK. This dependence is of the form $(R(\varphi)\delta_m(\varphi))$ shows the contribution of the magnetic component in the net effect, since the effect of the denominator in the expression for the dependence of $\delta_m(\varphi)$ offset multiplier $R(\varphi)$. The remaining oscillatory dependence shows the contribution of the numerator reflects the magnetic properties of the system. Its characteristic feature is the consistency with the same frequency characteristic changes, and for the other two variables. Measurements on the structure of the third type (rectangular columns) when the orientation of the plane of light incidence at an angle of 45° relative to the direction of rows of columns showed no oscillations noted above at angles of incidence greater than 15°.

Analysis of the obtained results

The experimental results are analyzed to highlight the contribution of the net effect of diffraction and interference phenomena in the strength of a regular structure of the systems studied. On the characteristics of diffraction, in particular, the line width is influenced by a number of factors. First, even under ideal structure of the dispersive element (DE) and the absence of mechanisms for the broadening associated with its design, the angular resolution of the instrument is limited: $\Delta \varphi \sim (kR_0)^{-1}$, where k is the modulus of the wave vector of the incident electromagnetic radiation, R_0 is the characteristic linear dimension of the incident beam (or dispersive element, depending on the aspect ratio). Secondly, the finite width of the reflex is due to the finiteness of the dimensions of the dispersing matrix. The third factor that should be taken into account in the assessment of broadening the imperfection of the fabrication of individual elementary scatterers (ES) and placing them in the lattice sites. Absorption in ES also contributes to the broadening of the reflexes.

The two factors — ideality of production of certain ES and placing them in the nodes of the lattice can be in the order of magnitude estimated without detailed calculations. Since the effect of random variation in linear dimensions r_0 is equivalent to the appearance of nodes in DE new elements with random polarization, and these random variables fluctuant in sign and magnitude, the variation in r_0 leads to the appearance of the diffuse background. The variation of the phase difference resulting from variation of r_0 will lead to uncertainty in the wave vector of the diffracted beam of order $k(\delta r_0/d)$, where d is the distance between the columns. The standard deviation of the placement ES in knots δd will lead to the broadening of the lines reflexes, respectively, the uncertainty in k of order $k(\delta d/d)$. We emphasize that the task is, in fact, the scattering of the three-dimensional structure due to the relatively long compared with the wave length of the vertical size of the system.

If we consider for the understanding of interference phenomena in a three-dimensional case, a system of regularly spaced scattering spheres, the magnitude of the arising of the diffuse background can be estimated simultaneously with the broadening due to the finite size of the DE as follows. In any of the schemes of work of DE (transmission or reflection) is assumed to be observation in the focal plane of the lens mounted in the path of the diffracted beam. This scheme is equivalent to the observation of an infinitely distant point. The only requirement for the installation of the lens is that it has focused almost flat front. This requirement is met when $R \gg \lambda$, *d*, where λ — wavelength incident radiation, *R* is the distance between DE and the lens (position monitoring). The ES, which is represented as a spherical surface, in this case has the form [14]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = k^2 \frac{\mathbf{e}^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \mathbf{f}(\mathbf{r}, \, \mathbf{k}, \, \mathbf{E});$$
(2)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{E}) = \alpha^{e} \mathbf{n} \times \mathbf{n} \times \mathbf{E} + \alpha^{m} \mathbf{n} \times \frac{\mathbf{k}}{k}, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{R}}{R}, \quad (3)$$

where α^{e} , α^{m} — describe the electric and magnetic polarizability of the medium, is the radius-vector of the current point.

Radiation field only TR is the sum of the fields from all ES:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = k^2 \sum_{l} \mathbf{f}_{l}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l}, \mathbf{k}, \mathbf{E}) \frac{\mathbf{e}^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l}| + i\mathbf{k}\mathbf{r}_{l}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l}|}, \qquad (4)$$

here \mathbf{r}_l is the position of the 1-th node in the lattice of DE, representing the cube of the cubic cells, whose nodes are conductive, the scattering of a sphere of radius r_0 , the distance between which is *d*. To calculate the energy flow, scattered in a certain interval of directions, it is convenient to decompose the electric field intensity vector $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ for a plane wave:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{e}^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}.$$
 (5)

Then in the direction **k** of the flow of energy is transferred only by the Fourier component $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$ and is proportional to $\mathbf{E}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^*$, where $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^*$ is a complex conjugate value of the intensity vector the electric field $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$. The calculated effective cross section of diffraction is determined by the formula [15]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_{ind}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{E}) \left| \sum_{l} \mathbf{e}^{i\mathbf{r}_{l}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \delta_{l} \right|^{2}, \qquad (6)$$

and the cross-section is determined according to $\sigma = \int d\sigma$: here σ_{ind} – TR scattering cross section, $d\Omega$ – interval solid angles about vector of **k**', factor δ_l takes into account the relative variation α^e and α^m from node to node. The medium quadratic variation of δ_l introduced earlier is associated with the medium quadratic variation of δr_0 : $\sqrt{\delta_l^2} \sim 3\delta r_0/r_0$. The value of **r**_l is the position of the node in the three-dimensional lattice representing the cube of the cubic cells, whose nodes are conductive, the scattering of the sphere:

$$\mathbf{r}_{l} = \mathbf{\Delta}_{l} + \mathbf{l} \cdot d, \quad \mathbf{l} = \mathbf{e}_{x} n_{x} + \mathbf{e}_{y} n_{y} + \mathbf{e}_{z} n_{z}, n_{x,y,z} = \pm 1, \pm 2, ..., 1/2 N_{x,y,z},$$
(7)

where N_x , N_y , N_z is the number of nodes on ES directions, respectively, characterizes the random deviation of the node from its ideal position, which is equal to the medium quadratic variation of δd .

In an ideal situation $\Delta_l = 0$, $\delta_l = 1$, $N_{x,y,z} \rightarrow \infty$, the sum in (6) is transformed into a set δ -functions for vectors $\mathbf{k} \not\sqcup \mathbf{k}'$, and satisfying the Laue condition: $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$, where **K** is an arbitrary vector of the reciprocal lattice is defined by the expression

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{d} \left[m_{\mathbf{l}} \mathbf{e}_{x} + m_{2} \mathbf{e}_{y} + m_{2} \mathbf{e}_{z} \right].$$
(8)

To assess the arising $\delta_l \neq 1$, $\Delta_l \neq 0$ diffuse background $\tilde{\sigma}_{diff}$, let's ask ourselves a Gaussian distribution with the above mean-square deviations. Then the averaged value σ is broken into two parts:

$$\sigma = \sigma_{ind} (\tilde{\sigma}_{diff} + \tilde{\sigma}_c), \qquad (9)$$

where

$$\tilde{\sigma}_{diff} = N \left[9 \left(\frac{\delta r_0}{r_0} \right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d} \right)^2 (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 d^2 \right], \tag{10}$$

 $\tilde{\sigma}_c$ will present a series of peaks at **k** and **k**' satisfying the Laue condition and broadened by finity $N_{x,y,z}$:

$$\tilde{\sigma}_{c} = \left| \sum_{l} \mathbf{e}^{i\mathbf{r}_{l} \left(\mathbf{k}_{\perp}^{\prime} - \mathbf{k}_{\perp} \right)} \right|^{2} = \frac{\sin^{2}(N_{x} dK_{x}/2)}{\sin^{2}(dK_{x}/2)} \times \frac{\sin^{2}(N_{y} dK_{y}/2)}{\sin^{2}(dK_{y}/2)} \cdot \frac{\sin^{2}(N_{z} dK_{z}/2)}{\sin^{2}(dK_{z}/2)}, \quad (11)$$

where $\mathbf{K} = \mathbf{k}_{\perp}' - \mathbf{k}_{\perp}$, \mathbf{k}_{\perp} , \mathbf{k}_{\perp}' , is the projection of the corresponding vectors on the plane of the structure *xOy*, orthogonal to the vertical axis O_z , which is directed along the vertical walls of the structure. Thus, the contribution to the broadening of reflex, indexed by a vector of **K**, represented in the form:

$$\frac{d}{2\pi}\Delta|\mathbf{K}_i| \approx \frac{1}{N_i} + \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta r_0}{r_0}.$$
(12)

An important conclusion to be drawn is the existence of deposits in resulting picture of two types: first, the interference due to the presence of regular structure, and secondly, from an individual DE. This result, expressed by the formula (6) is standard in such a situation, and is reproduced in the scientific literature [16]. Usually the second multiplier in the formula (6) is associated with the coherence factor and manifests itself in increased effects when performing coherence and interference.

In the vertical direction along the walls of the structures is a different situation compared to the light reflected from the plane, so the third factor in the right part of (11) should be deleted and replaced by the expression based on the following arguments. Conventionally, this direction will be the direction along the axis Oz. In the narrow channels between the multiple scattering of light by type of interference by Fabry-Perot. Can also occur and the interference of the beams reflected from the upper and lower (bottom) planes of the structure. Let us analyze the contribution to the observed regularities, which makes interference of light from the upper and lower faces in the form of flat parts with complex three-dimensional metallic magnetic material structure. Estimate the angular distance between the maxima (minima) in the interference of two beams, one of which is reflected from the top of the structures (fig. 1-3) and the other from the bottom of the structure.

Since the measured intensity of the diffraction maximum of order zero, namely, it focuses the intensity of the reflected wave, the angle of observation (measurement) is equal to the angle of incidence. In this case, you can use the standard approach [16]:

$$2h\cos\varphi_m = \pm\lambda m^*,\tag{15}$$

where *h* is the height of the structure; m^* — order interference maximum, $m^* = 0, 1, 2, 3, ...; \varphi_m$ is the corresponding angle of incidence.

When $m^* = 0 \ \varphi = 90^\circ$. Since the angle does not exceed 85°, determine the minimum m^* is difficult. It is reasonable to count the order from the side of small angles, i.e. to make the replacement $m \to M - m^*$, where *M* is the maximum value of m^* ($M = int(2(h/\lambda))$). A graph of $\cos\varphi_m$ from *m*, is a decreasing linear function:

$$\cos\varphi_m = (\lambda M - \lambda m)/(2h). \tag{16}$$

Approximative this dependence with a linear function on the tangent of its slope is equal to $\lambda/(2h)$, can be found *h*. In dependence of $\cos\varphi_m$ from *m* for the structure of the second type (strips) for $R(\varphi)$ and $\delta_m(\varphi)$ (fig. 11). From the graphs defined $h_{1e} = 7,0 \mu m$ for oscillations $R(\varphi)$ and $h_{2e} = 7,4 \mu m$ for oscillations $\delta_m(\varphi)$. From fig. 2 you can determine the height of h_m strips observed with an electron microscope. Since this was done under an angle 28 relative to the film plane, the result is $h_m = 6,4 \mu m$ should be divided by $\cos(28^\circ)$. The result is $h = 7,2 \mu m$, which is consistent with measurements for $R(\varphi)$ and $\delta_m(\varphi)$. At small angles of incidence from (15):

$$2h = M\lambda, \quad M = 0, 1, 2, 3, ...,$$

so $2h\cos\varphi \approx 2h\left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) = m^*\lambda,$ (17)
 $m^* = 0, 1, 2, 3, ...$

After transformations we get

$$2h - h\varphi^2 = m^*\lambda, \quad M\lambda - m^*\lambda = h\varphi^2 = m\lambda, m = 0, 1, 2, 3, ...$$
 (18)

Whence it follows that the expression for the angle that defines the extremum:

$$\rho_m = \sqrt{\frac{\lambda m}{h}}, \qquad (19)$$

which, when m > 1 it leads to the expression:

$$\varphi_{m+1} - \varphi_m = \sqrt{\frac{(m+1)\lambda}{h}} - \sqrt{\frac{m\lambda}{h}} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{hm}}.$$
 (20)

Note that if we express $\cos \varphi_m$ directly from the expression

(15), we obtain: $\cos\varphi = \frac{\lambda m^*}{2h}$ that is a multiple of half the wavelength. A specific contribution is made by the periodic passage and blocking of light beams in the channels of the structures. Put a + b = d, where a is the characteristic size of the end face of the structure, b is the distance between individual structures, d is the period of the structures. Less reflected in the interference in the channel of the vertical structure occurs at the corners:

$$tg\phi_m = \left(\frac{2m+1}{2}\right)\frac{b}{h}, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots$$
 (21)

More reflection when the interference in the channel of the vertical structure occurs at the corners:

$$tg\phi_m = \frac{mb}{h}, \quad m = 0, 1, 2, 3, ...$$
 (22)

After the substitution of the characteristic structure sizes in the micrometer range (fig. 1-3) good agreement has been

obtained in numerical estimates of the effects of periodic changes and the characteristic of diminishing with increasing angle of incidence of the light beam measured from the normal to the plane of incidence. Investigated a predetermined angular interval, and according to the following formula was used to calculate the number of extrema in a given range of angles of radiation incidence on the sample. With increasing angle of incidence from the vertical to the surface of the distance between the extrema is reduced, the obtained analytical dependences give good numerical coincidence. This leads to the conclusion that all effects must be considered in the analysis of the magneto-optical measurements of the structures. Thus, the resulting response of the system represents the cumulative result of a complex superposition of the interference and diffraction phenomena and contains information on the individual properties of the lens. When the magnetic properties of the surfaces forming the magneto-optical response varies, the shape of the magneto-optical hysteresis loop depends on the angle of incidence of light and is determined by the interference of waves reflected from the horizontal and vertical planes of the stepped structure. The nature of the oscillations of the angular dependencies MOEAK and the reflection coefficient is determined by the orientation of the plane of light incidence relative to the rows of columns or strips of the microstructure, dimensions of structural elements and does not depend on the magnetic properties of surfaces.

The large number of studies of aspects of the interaction of electromagnetic radiation with bodies of various shapes leads to the conclusion about necessity of the account of diffraction phenomena, [16-21]. Characteristic features of accounting of diffraction effects are quasi-periodic changes in the characteristics of radiation scattering: angular dependent or dependent on the wavelength of the incident radiation. Accounting for interference effects in the scattering of electromagnetic radiation on the ordered clusters of cylindrical structures also detects periodic changes, in particular, the directional diagram for the angular dependence of the intensity of scattered light [22]. When reducing the size of the scattering of ordered structures when their characteristic dimensions become comparable to the wavelength of the incident radiation, it is necessary to consider the possibility of excitation of collective plasmon polarization modes [2, 23, 24]. The analysis of the described effects seems to be important in connection with the contribution of such mechanisms, when activated, the respective processes of incident electromagnetic radiation, when the characteristic structure sizes comparable with the wavelength of incident light [25]. These features lead to the conclusion about the necessity of taking into account a wide range of phenomena in the analysis of the magnetooptical response of structures such as magneto photonic crystal and diffraction effects on various ordered structures. A number of the mentioned effects lead to quasi-periodic dependences of the characteristics of the scattered radiation.

The analysis shows that the characteristic features describing an oscillating dependence of physical quantities (EPR, interference, Fabry—Perot, etc.) are identical for the various phenomena, which leads to interference effects in the formation of the resulting response of the medium to external stimuli impinging electromagnetic radiation.

Modulation of the dependence of reflectance (fig. 5, 6) finds similar patterns, and that the angular dependence of the EPR for conductive cylindrical bodies, is given in [25, 26], namely, the period is characterized by changes of the angular

dependences of the ESR decreases with increasing angle of incidence of the beam from the axis of the cylinder.

For a detailed interpretation of the observed effects must be taken into account that for the annealed samples with the structure in the form of strips (fig. 2) there is a characteristic dependence without the presence of structure type "comb" on the hysteresis loops. The magnetic properties of the annealed structures are more uniform in volume, while neotogenic structures there is a difference between the magnetic properties of the film deposited on the upper face of the structure, and films on the side walls and the bottom of the relevant structures. This fact has a significant influence on the formation of the resulting response in a study, generally speaking, three-dimensional structures (fig. 1-3). The resulting response of the system is formed by the superposition of the effects from the top faces and bottom faces of the side walls. If the magnetic properties of the layers differ from each other, forming a loop, the circuit of which (fig. 7) consists of a superposition of two different loops according to the scheme (fig. 9).

Discussion and conclusions

Experiments on structures such as photonic crystals and analysis of the results indicate that in this range of sizes ED (of the order of several micrometers) of magneto photonic crystal, large compared with the wavelength of the incident electromagnetic radiation, the structure behave as three-dimensional objects. The resulting MOEAK system type magneto photonic crystal includes collective interference phenomena from an ordered ED and effects associated with diffraction the scattering of light on a single element of the structure, the effects of different levels of three-dimensional structure. The important point scattering of electromagnetic radiation on the structures is the presence of resonance phenomena, if the conditions, when the ratio of half the wavelength of the incident electromagnetic radiation of the characteristic size of the scatterers. This feature stems from the fact that the basis of the effects are interference and diffraction phenomena. Contribution to the result makes individual response characteristics of the scatterers and interference phenomena from different elements of the structures [25], with different magnetic properties. Detailed analysis of experimental data allows to distinguish the contributions of different components in the resulting response. A similar conclusion can be drawn from the fact that identically prepared samples in the form of strips with and without annealing show a different behavior of magnetic hysteresis. In the case of annealing is not observed characteristic of education in the form of "comb" (fig. 4, a, d), indicating the homogeneity volume of the magnetic properties of the annealed samples, whereas for geotagging samples the magnetic properties of the layer of cobalt on the walls and bottom of the structure different from the magnetic properties of the film on the top edges of structures. This is reflected in the emergence of a "ridge" in the structure of the magnetic hysteresis at certain angles of incidence of electromagnetic radiation.

The results of this work can be used in the analysis of signals from structures with complex topology, which is important for the development of complex systems containing heterogeneous in structure and properties of the components. The results obtained testify to the generality of the investigated phenomena related to a wide range of diffraction and interference problems, which, find application in various technical and scientific aspects.

The authors are sincerely grateful Amirov I. I. for the help in the fabrication of structures whose photos made on the center's equipment "Diagnostics of micro- and nanostructures" with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

References

1. Eremenko V., Zhefrua O., Novosad V., Pant'e B., Pishko V., Sush I. Difrakcionnoe usilenie magnitoopticheskogo jeffekta Kerra. *Pis'ma v ZhJeTF*. 1997, vol. 66, vyp. 7, pp. 466–469.

2. Chetvertukhinn A. V., Grunin A. A., Dolgova T. V., Inoue M., Fedyanin A. A. Transversal magneto-optical Kerr effect in two-dimensional nickel magnetoplasmonic crystals. *J. Appl. Phys.* 2013, vol. 113, pp. 17A942.

3. Geoffroya O., Givorda D., Otania Y., Pannetierb B., Santos A. D., Schlenkera A. M., Souchea Y. TMOKE hystereisi loops in Bragg diffraction from 2D patterns. J. Magn. Magn. Mater. 1993, vol. 121, no. 1–3, pp. 516–519.

4. Argyres P. N. Theory of Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics. *Phys. Rev.* 1955, vol. 97, no. 2, pp. 334–345.

5. **Krinchik G. S.** *Fizika magnitnyh javlenij.* M.: MGU. 1976. 327 p.

6. Zvezdin A. K., Kotov V. A. Magnitooptika tonkih plenok. M.: Nauka. 1988. 192 p.

7. Grjunberg P. A. Ot spinovyh voln k gigantskomu soprotivleniju i dalee. UFN. 2008. vol. 178, no. 12, pp. 1349–1358.

8. Wuttig M., Liu X. Ultrathin Metal Films. Berlin, Heidelberg, NY: Springer. 2005, vol. 206. 384 p.

9. Costa-Kramer J. L., Alvarez-Sanchez R., Bengoechea A., Torres F., Garcia-Mochales P., Briones F. Diffractive magnetooptics, magnetic interactions, and reversal mechanisms in Co microsqare arrays. *Phys. Rev. B.* 2005, vol. 71, pp. 104420.

10. Grimsditch M., Vavassori P. The diffracted magneto-optic Kerr effect: what does it tell you? *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004, vol. 16, pp. R275–R294.

11. Laermer F., Schilp A. Method of anisoptropically etching silicon. Patent no. 5501893. 26.03.1996.

12. Laermer F., Schilp A. Method of anisoptropic etching of silicon. Patent no. 6531068 B2. 11.03.2003.

13. Buchin Je. Ju., Vaganova E. I., Naumov V. V., Paporkov V. A., Prokaznikov A. V. Usilenie jekvatorial'nogo jeffekta Kerra v nanoperforirovannyh plenkah kobal'ta. *Pis'ma v ZhTF*. 2009, vol. 35, vyp. 13, pp. 8–17.

14. Solimeno S., Krozin'jani B., Di Porto P. Difrakcija i volnovodnoe rasprostranenie opticheskogo izluchenija. M.: Mir. 1989. 664 p.

15. Bredov M. M., Rumjancev V. V., Toptygin I. N. Klassicheskaja jelektrodinamika. SPb.: Lan'. 2003. 400 p.

16. Born M., Vol'f Je. Osnovy optiki. M.: Nauka. 1973. 719 p.

17. Ufimcev P. Ja. Teorija difrakcionnyh kraevyh voln v jelektrodinamike. M.: Binom. 2007. 366 p.

18. **Shapovalov K. A.** Light scattering by an arbitrary oriented cylinder in Wentzel – Kramers – Brillouin approximation: Extinction and absorption efficiently factors. *Atmos. Ocean. Opt.* 2009, vol. 22, no. 3, pp. 290–294.

19. Rother T., Havemann S., Schmidt K. Scattering of plane waves on finite cylinders with non-circular cross sections. *Prog. Electromag. Research.* 1999, vol. 23. P. 79–105.

20. **Gordon H. R.** Light scattering and absorption by randomly oriented cylinders: dependence on aspect ratio for refractive indices applicable for marine particles. *Opt. Express.* 2011, vol. 19, no. 5, pp. 4673–4691.

21. Kovtun-Kuzhel' V. A., Dynych R. A., Ponjavina A. N. Lokalizacija i rassejanie jelektromagnitnogo izluchenija v uporjadochennyh ansambljah konechnyh cilindrov. *Problemy fiziki, matematiiki i tehnini*. 2012, no. 2 (11), pp. 27–33.

22. Luk'yanchuk B. S., Ternovsky V. Light scattering by a thin wire with a surface plasmon resonance: bifurcations of a Pointing vector field // *Phys. Rev. B.* 2006, vol. 73, pp. 235432.

УДК 504.064.3,543.061,543.06,539.213 '219.1.546.87'28'289776

В. А. Кутвицкий¹, проф., д-р хим. наук, **Е. В. Миронова**², ст. преподаватель,

Л. Д. Исхакова³, канд. хим. наук, В. А. Толмачев¹, студент, И. А. Романова¹, студент

1 МИТХТ им. М. В. Ломоносова, инженерный факультет,

² МИТХТ им. М. В. Ломоносова, кафедра Аналитической химии им. И. П. Алимарина, Москва, e-mail: innka1708@rambler.ru

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научный центр волоконной оптики Российской академии наук, Москва

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Bi_2O_3 — B_2O_3 — GeO_2 — MoO_3

Поступила в редакцию 27.04.2015

Предложена технология синтеза стеклообразных образцов в системе $Bi_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 - MoO_3$. Методом рентгенофазового анализа проведено исследование механизма процесса твердофазного взаимодействия в системе $Bi_2O_3 - GeO_2$ при различных температурах и установлены оптимальные условия для синтеза германоэвлитина. Проведена оценка поверхностной и объемной неоднородности стеклообразных образцов, полученных с использованием синтезированного германоэвлитина в данной системе. На основании полученных результатов методом полнофакторного планирования эксперимента были выбраны условия синтеза образцов, обладающих наиболее высоким уровнем однородности.

Ключевые слова: синтез стеклообразных образцов, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, германоэвлитин, поверхностная и объемная неоднородность, сенсорные гетероструктуры, экологический мониторинг

Введение

Обеспечение качества жизни требует создания комфортных условий существования человека при интенсивной деятельности промышленных производств. Достижение этой цели невозможно без обеспечения эффективного мониторинга состава окружающей среды. Для решения одной из основных проблем — контроля содержания компонентов воздушной среды целесообразно использовать химические сенсоры, позволяющие получать в реальном времени и с высокой точностью адекватную информацию о содержании токсикантов.

В качестве базовых элементов сенсорных устройств достаточно перспективным является использование оксидных висмутсодержащих материалов, особое место среди которых занимают стеклообразные образцы. Они могут быть использованы как в целях установления содержания компонентов в сложных смесях, т. е. в качестве образцов сравнения, так и в качестве элементов сенсорных гетероструктур [1—4].

Ввиду того, что данная система содержит оксиды различных элементов, которые плавятся при разных температурах и имеют высокое давление пара, даже при температуре существенно более низкой, чем их температура плавления, возникают проблемы сохранения заданного соотношения компонентов в составе этих оксидов и обеспечения высокого уровня однородности распределения элементов по объему стекла. Таким образом, для обеспечения необходимого уровня однородности целесообразно проводить предварительный синтез фаз германоэвлитина ($Bi_4Ge_3O_{12}$) ($T_{\Pi\Pi} = 1233$ K) и фазы германосилленита ($T_{\Pi\Pi} = 1313$ K). Расплавы оксида висмута при длительной выдержке образуют метастабильные фазы, которые даже при быстром охлаждении приводят к метастабильным диаграммам, кроме того, высокая агрессивность оксида висмута, даже при плавлении в платиновых тиглях, вызывает образование различного рода комплексов и кластеров, содержащих кроме висмута и кислорода в своем составе примесные элементы, являющиеся компонентами контейнера.

Стекла, полученные при больших температурах и временах выдержки, характеризуются более темным цветом, т. е. имеют высокое значение оптической плотности, о чем свидетельствует спектр, приведенный на рис. 1.

Такие значения оптической плотности свидетельствуют о низком уровне однородности стекол, что не позволяет использовать их в качестве сенсоров, поэтому возникает проблема получения стекол, имеющих более высокий уровень однородности.

В настоящее время разработана схема (рис. 2) получения многокомпонентных стекол в системе Bi₂O₃-B₂O₃-GeO₂-MoO₃ [5].

В системе Bi_2O_3 —GeO₂ образуется несколько соединений: германосилленит $Bi_{12}GeO_{20}$, Bi_2GeO_5 , германоэвлитин $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_2Ge_3O_9$. Твердофазный синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ ранее достаточно полно был изучен авторами работ [6, 7], где было показано, что процесс протекает в две стадии. Первой стадией является образование фазы германосил-



Рис. 1. Спектр, показывающий зависимость оптической плотности от длины волны для образца, содержащего 0,13 г/см³ Ge, при времени выдержки 95 мин и $T_{n,n} = 1400$ К. Измерения проведены относительно образца сравнения, который не содержит в себе Ge Fig. 1. The spectrum showing dependence of optical density on wavelength for the sample containing 0,13 g/cm³ of Ge at 95 min. dwell time and $T_{melt} = 1400$ K. Measurements were provided with respect to sample which doesn't contain Ge



Рис. 2. Схема синтеза стеклообразных образцов в системе $Bi_2O_3-B_2O_3-GeO_2-MoO_3$

Fig. 2. The scheme of vitreous samples synthesis in $Bi_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 - MoO_3$ system

ленита, и процесс твердофазного синтеза на этом этапе лимитируется диффузией. Вместе с тем следует отметить, что механизм взаимодействия, предложенный в работах [6, 7], был описан недостаточно четко, и результаты проведенного анализа не являются однозначными. Во-первых, в процессе диффузии ионов Ві в глубь зерен GeO₂ должно происходить образование фазы Bi₂Ge₃O₉, кристал-

лизующейся в структуре бенитоита, на что указывают и сами авторы. Таким образом, процесс протекает в этом случае аномально по отношению к выдвинутому предположению. Во-вторых, исследование процесса проводили в основном при температурах выше 1023 К, что неизбежно приводит к образованию эвтектики с составом 67 мол. % оксида висмута в системе Bi₂O₃—GeO₂, температура плавления которой составляет 1153 К. Поэтому авторам, по-видимому, не удалось избежать процесса образования фазы расплава, что и обусловило высокие значения установленных ими коэффициентов диффузии. Твердофазный синтез титанового аналога эвлитина $Bi_4Ti_3O_{12}$ по данным работы [8] также происходит в две стадии, на первой из которой появляется Bi₁₂TiO₂₀, а затем в процессе диффузии TiO₂ в зерна Bi₁₂TiO₂₀ происходит образование $Bi_4Ti_3O_{12}$.

Необходимость синтеза оксидной фазы со структурой германоэвлитина высокого качества требует длительного времени отжига для достижения равновесия, даже при реализации двухстадийной схемы синтеза. В связи с этим задачей настоящей работы являлось детальное исследование обеих стадий процесса синтеза ортогерманата висмута в целях получения при использовании этого материала висмутсодержащих оксидных стекол высокого качества.

Методы исследования

В качестве исходных веществ для получения стеклообразных образцов служили: Bi_2O_3 , ГОСТ 10216—75; B_2O_3 , ТУ 6-09-3558—78; GeO₂, ТУ 6-09-1418—76 квалификации "о.с.ч." и МоО₃, ТУ 6-09-4471—77 квалификации "х.ч.".

В процессе твердофазного синтеза навески оксидов висмута и германия в мольном соотношении 2:3, или 74,8 и 25,2 мас. %, соответственно, перемешивали и перетирали в агатовой ступке. Полученную смесь спрессовывали в таблетки диаметром 7 мм и высотой 3 мм под давлением 736 МПа. Затем шихту спекали в муфельной печи в течение 24 ч при температуре 1023 К и охлаждали до комнатной. Далее проводили повторный отжиг образцов при температурах 903, 943 и 973 К при различном времени выдержки и заданных температурах.

Изменение состава образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-4 (Си K_{α} -излучение, графитовый монохроматор). РФА проводили после отжига образцов через каждые 10 мин первые полчаса и через каждые 30 мин последующего времени. Количественное содержание различных фаз в образцах определяли по методу Чанга [9].

При синтезе стекловидных образцов использовали схему, приведенную на рис. 2. Исходные компоненты перед варкой тщательно измельчали и перемешивали в агатовой ступке в течение 45 мин для гомогенизации смеси, после чего готовую шихту помещали в предварительно отожженный корундовый тигель для плавления. Далее приготовленную шихту в тигле отправляли в муфельную печь SNOL 6,7/1300 фирмы AO "Умега", Литва. Оптимальная температура варки была установлена экспериментальным путем в работе [5], таким образом, плавление шихты проводили с выдержкой при температуре 1050 К в течение 0,75...1,75 ч и с промежуточным перемешиванием через 20...30 мин после расплавления.

Характеристику состава однородности стандартного образца (СО) дисперсного материала оценивали способом, основанным на многократных измерениях содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего материала СО, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа [10].

Измерение микротвердости стеклообразных образцов проводили на микротвердомере ПМТ-3М с использованием алмазной пирамидки Виккерса.

Спектрофотометрическое определение содержания оксида германия проводили на двухлучевом сканирующем спектрофотометре UV-1650PC. При проведении исследования на спектрофотометре такого типа полученные результаты представляют собой значения оптической плотности, $A = lg(I_0/I)$, где I_0 — интенсивность исходного светового потока, возбуждающего образец; I — интенсивность светового потока, прошедшего через материал.

Результаты и их обсуждение

РФА показал, что исходный оксид висмута представляет собой стабильную моноклинную модификацию α-Bi₂O₃. В процессе твердофазного синтеза в присутствии GeO₂ происходит ее быстрое, в течение 10...15 мин, превращение в фазу со структурой у-Ві₂О₃. Такие же превращения при твердофазном отжиге были отмечены ранее в работах [6, 7]. Факт стабилизации у-Ві₂О₃ в присутствии ряда примесей, таких как M = Si, Ge, Fe, Zr, Ce, Tlи Pb, объясняется образованием фаз $Bi_{12}MO_{20}$, принадлежащих как и γ-Bi₂O₃ к кубической сингонии, пр. гр. 123, с параметрами элементарной ячейки в интервале 10,1...10,3 Å [11—13]. В стехиометрическом Bi₁₂GeO₂₀ катионная и анионная подрешетки не имеют вакансий [12], в стабилизированной метастабильной фазе у-Bi2O3 в соответствии с существующими теоретическими представлениями и экспериментальными данными присутствуют по-



Рис. 3. Зависимость степени превращения фазы α -Bi₂O₃ в фазу Bi₁₂GeO₂₀ от времени при различных температурах

Fig. 3. Dependence of α -Bi₂O₃ transformation into Bi₁₂GeO₂₀ phase from time at various temperatures

зиции, занятые лишь частично, которые полностью заполняются при образовании кристаллических фаз, содержащих катионы второго компонента (Ge, Si, Ti и т. д.).

Анализ данных по содержанию исходных фаз и образовавшихся соединений в зависимости от температуры и времени термообработки позволяет сделать следующие выводы.

Быстрый рост содержания γ -Bi₂O₃ на начальном этапе и последующее образование фазы германосилленита на границе раздела фаз GeO₂—Bi₂O₃ происходит практически безындукционно и определяется, по-видимому, химической реакцией взаимодействия исходных компонентов:

$$\alpha - \operatorname{Bi}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{GeO}_2 \rightarrow \gamma - \operatorname{Bi}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{GeO}_2 \rightarrow \\ \rightarrow \operatorname{Bi}_{12} \operatorname{Ge}_{1-x} \operatorname{O}_{20} + x \operatorname{GeO}_2 \rightarrow \operatorname{Bi}_{12} \operatorname{GeO}_{20}.$$

В этом случае увеличение содержания фазы силленита (*G*) должно определяться временем т и температурой проведения процесса отжига: $G = K \cdot e^{k\tau}$, где K и k — некоторые константы, характеризующие кинетику процесса образования силленита. Экспоненциальная зависимость, характеризующая рост количества фазы силленита, может быть рассмотрена и при использовании в качестве характеристического параметра степени превращения фазы α -Bi₂O₃ в фазу со структурой силленита (рис. 3). Степень превращения α в случае рассматриваемого превращения может быть определена по соотношению

$$\alpha = 1 - \frac{\gamma_{\tau_i}}{\gamma_{\tau_0}},\tag{1}$$

где γ_{τ_i} — содержание фазы α -Bi₂O₃ при рассматриваемом времени отжига, а γ_{τ_0} — содержание фазы α -Bi₂O₃ в исходной неотожженной смеси.

При изменении времени отжига в этом случае зависимость $\ln \alpha = f(\tau)$ (однообразие логарифмов) линейна в области, где процесс определяется хи-мической реакцией (рис. 3).

Линейность полученных характеристик позволяет утверждать, что химическая стадия определяет твердофазный процесс в течение первых 60 мин.

Так как процесс твердофазного взаимодействия является активационным, используя уравнение Аррениуса, по полученным экспериментальным результатам можно рассчитать значение энергии активации стадии определяемой химической реакции ΔE_1 . Это значение оказывается равным $\Delta E_1 = 118 \pm 15$ кДж/моль, что сопоставимо со значением энергии, характерной для химических процессов.

Достигаемая в конце активного химического взаимодействия степень превращения оксида висмута в фазу силленита составляет не более 85 % от исходного содержания α -Bi₂O₃ в смеси даже при T = 1033 K.

В дальнейшем характер процесса существенным образом изменяется, лимитирующей стадией, по-видимому, становится диффузия, и процесс описывается уже степенной зависимостью.

Таким образом, первая стадия процесса, в свою очередь, состоит из двух этапов: химической реакции и диффузионного окончания процесса. Повышение температуры приводит к увеличению коэффициентов диффузии *D* и, соответственно, к более быстрому завершению процесса образования фазы со структурой силленита.

Значения *D*, полученные в предположении, что средний размер спекаемых частиц *R* равен 30 мкм, контролировавшийся методами оптической спектроскопии, при температурах 903, 943, 973 К составляют $0.44 \cdot 10^{-15}$, $0.99 \cdot 10^{-15}$ и $2.55 \cdot 10^{-15}$ м²/с соответственно.

Энергия активации для диффузионной стадии составляет $\Delta E_2 = 82 \pm 10$ кДж/моль.

Однако низкотемпературный отжиг не позволяет получить фазу эвлитина, поскольку, по всей видимости, реакция взаимодействия между силленитом и GeO_2 с образованием фазы эвлитина протекает при более высоких температурах, а именно при температуре, превышающей 1073 К [7]. По окончании первой стадии процесса высокотемпературные исследования твердофазной реакции не представляют сложности, поскольку подплавления не происходит, и процесс проходит посредством взаимодействия двух твердых фаз. Процесс взаи-



Рис. 4. Зависимость степени превращения фазы Bi₁₂GeO₂₀ в фазу эвлитина от времени при различных температурах



модействия силленита с оксидом германия с образованием эвлитина также может быть рассмотрен как химическая реакция и при температуре выше 1073 К (рис. 4), как и в случае твердофазного образования силленита в первый момент происходит химическая реакция.

На этой стадии первый этап существенно отличается от второго и при температурах, не превышающих 1173 К, степень превращения смеси в продукты реакции составляет более 60 %, что дает все основания и в этом случае предположить существенную роль химической реакции в процессе твердофазного взаимодействия [14].

Если учесть, что такая реакция образования германоэвлитина из смеси исходных оксидов происходит с заметным саморазогревом, то можно предположить появление заметного локального разогрева границы раздела фаз относительно объема зерна. В результате по достижении температуры реакции образования эвлитина создаются условия для активного взаимодействия компонентов во всем объеме с образованием конечного продукта. Тогда степень превращения, с учетом того, что компоненты реакции полностью расходуются на образование эвлитина, может быть рассчитана как доля количества образовавшегося эвлитина от совокупного содержания исходных компонентов в смеси. По полученным экспериментальным результатам можно рассчитать значение энергии активации процесса для стадии диффузии $\Delta E_2 = 142 \pm 10$ кДж/моль, и рассчитать значения D при разных температурах. Значения коэффициента диффузии D при темпе-



Рис. 5. Спектр, показывающий зависимость оптической плотности от длины волны для образца, содержащего 0,13 г/см³ Ge, при времени выдержки 45 мин. Измерения проведены относительно образца сравнения, который не содержит в себе Ge

Fig. 5. The spectrum showing dependence of optical density on wavelength for the sample containing $0, 13 \text{ g/cm}^3$ of Ge at 45 min. dwell time. Measurements were provided with respect to sample which doesn't contain Ge



Рис. 6. График зависимости микротвердости от процентного содержания оксида германия в составе висмутсодержащих стекол

Fig. 6. Dependence of microhardness measure units on germanium oxide percentage in the structure of bismuth-containing glasses

ратурах 1093, 1113, 1133 К составляют 9,4 \cdot 10⁻¹⁵, 19 \cdot 10⁻¹⁵ и 32 \cdot 10⁻¹⁵ м²/с соответственно.

Следовательно, для синтеза более 95 % фазы $Bi_4Ge_3O_{12}$ необходимо проводить двухстадийный отжиг в муфельной печи при температуре 1033 К в течение 12 ч в целях получения силленита, а затем еще трое суток при температуре 1133 К для получения 99 %-ного эвлитина.

Синтезированный при установленных оптимальных условиях германоэвлитин был использован в процессе синтеза стеклообразных подложек в системе $Bi_2O_3-B_2O_3-GeO_2-MoO_3$, применяемых в качестве маточных элементов сенсорных гетероструктур.

Исследование синтезированных по предложенной схеме образцов с использованием спектрофотометрического анализа показало, что значения оптической плотности заметно ниже, чем при больших температурах и времени выдержки (рис. 5).

Для оценки каждого из синтезированных образцов были проведены измерения микротвердости в трех точках его поверхности. По полученным средним значениям микротвердости (табл. 1) была построена зависимость микротвердости от содержания оксида германия в висмутсодержащих стеклах (рис. 6).

Полученная градуировочная зависимость линейна, рассчитанный коэффициент корреляции составляет 0,997, что позволяет проводить определение содержания оксида германия во всем исследованном интервале. Относительная погрешность результатов определения микротвердости составляет 4 %.

Также была получена градуировочная зависимость оптической плотности от содержания Ge (рис. 7).

При анализе стекловидных образцов было установлено, что введение Ge в стекла системы 70 % $Bi_2O_3 - 3$ % $MoO_3 - 27$ % B_2O_3 сопровождается

Таблица 1

Результаты измерения микротвердости для стекол с разным содержанием GeO₂

Table 1

Microhardness testing for glasses with different concentrations of GeO_2

Концентрация GeO ₂ , % мас. The GeO ₂ concentration, % wt.	Значение микротвердости, H/мм ² The microhardness, N/mm ²			
	Точка 1 <i>Point 1</i>	Точка 2 <i>Point 2</i>	Точка 3 <i>Point 3</i>	
2	455	458	461	
7	489	487	491	
12	538	535	538	
17	563	564	590	
24	624	657	624	

Таблица 2

Результаты измерения оптической плотности для стекловидных образцов с различным содержанием GeO₂ *Table 2*

Optical density measurements for glassy samples with different content of GeO_2

Концентрация GeO ₂ , % мас. <i>The GeO</i> 2	н Концентрация Ge, г/см ³ The concentration wt. of Ge, g/cm ³	Значение оптической плотности, г/см ³ Optical density, g/cm ³		
concentration, % wt.		Точка 1 <i>Point 1</i>	Точка 2 <i>Point 2</i>	Точка 3 <i>Point 3</i>
2 7 12 17 24	0,128 0,462 0,804 1,173 1,704	0,179 0,251 0,308 0,381 0,458	0,176 0,249 0,305 0,385 0,460	0,174 0,257 0,303 0,377 0,462



Рис. 7. Градуировочная зависимость оптической плотности от концентрации оксида германия

Fig. 7. Calibration dependence of optical density on germanium oxide concentration

появлением максимума при длине волны λ, равной 450 нм. Данный результат для Ge сопоставим со справочными данными [15]. Таким образом, значение оптической плотности устанавливалось для длины волны в 450 нм. Для построения градуировочной зависимости измерены стекловидные образцы, содержащие 0,13; 0,46; 0,80; 1,17 и 1,70 г/см³ Ge, полученные результаты приведены в табл. 2. Измерение оптической плотности проводили на длине волны в 450 нм, являющейся характерной для каждого образца, три раза, далее рассчитывалось среднее арифметическое значение для каждого образца. Относительная погрешность результатов определения оптической плотности составляет 6 %.

Коэффициент корреляции равен 0,996, т. е. близок к единице, в связи с чем, можно сделать вывод, что зависимость линейна и пригодна для определения значений концентрации Ge в любой точке с использованием уравнения прямой.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что синтезированные образцы имеют высокий уровень однородности, что делает перспективным их использование в качестве маточных элементов сенсорных гетероструктур. Оптимальные условия синтеза стекол контролировались по характеристике неоднородности, определявшейся по результатам измерения микротвердости и спектрофотометрического анализа состава. Согласно ГОСТ 8.531 [10] неоднородность $S_{\rm H}$ оценивается по отношению параметра однородности к среднему значению измеряемой величины.

С помощью полнофакторного метода планирования эксперимента были установлены оптимальные условия, соответствующие обеспечению максимального уровня однородности в данной системе, и построены поверхности отклика (рис. 8, 9). В качестве оптимизируемого был выбран параметр неоднородности, а в качестве варьируемых параметров — концентрация оксида германия (*C*(GeO₂)) и время выдержки при температуре 1050 К.



Рис. 8. Поверхность отклика, построенная по результатам измерения микротвердости Fig. 8. Yield surface constructed on microhardness measurement results



Рис. 9. Поверхность отклика, построенная по результатам спектрофотометрического анализа

Fig. 9. Yield surface constructed on spectrophotometric analysis results

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 9, 2015

На основании проведенных исследований было установлено, что при времени варки 1,25 ч и концентрации GeO₂ 8 % мас. параметр неоднородности достигает минимального значения (на поверхностях отклика выделена область, соответствующая минимальному значению параметра неоднородности).

Синтезированные при использовании оптимальных режимов стекла позволили получить сенсорные гетероструктуры для одновременного определения воды и сероводорода, обладающие стабильностью в течение промежутка времени, вдвое превышающего образцы-прототипы.

Заключение

В результате проведенного исследования процесса синтеза стекол в системе Bi₂O₃-B₂O₃-GeO₂—MoO₃ в целях обеспечения возможности их использования в качестве подложек сенсорных элементов установлено, что физические и химические свойства исходных компонентов стекла делают необходимым осуществление оптимизации процесса синтеза. Для этого предложено при проведении синтеза стекол требуемого состава осуществлять предварительный синтез висмутсодержащих оксидных фаз силленита и эвлитина в твердой фазе. Показано, что процесс синтеза протекает в две стадии, первая из которых является химической реакцией, завершающейся взаимодиффузией ионов, входящих в состав исходных компонентов. Процесс, определяемый химической реакцией, завершается в течение 40...60 мин в зависимости от используемой температуры отжига. Наряду с этим, достигаемый уровень образования синтезируемой фазы составляет выше 70 % мас. При этом рекомендовано осуществлять двухстадийный отжиг в муфельной печи при температуре 1033 К в течение 12 ч в целях получения силленита, а затем еще трое суток при температуре 1133 К в целях получения 99 %-ного эвлитина.

Исследованы микротовердость и оптическая плотность стекол, полученных путем закалки расплава от температуры плавления в тигель, температура которого составляла 623 К. Оба этих свойства могут быть использованы при анализе однородности локальными методами, для чего предложены методики локального анализа.

В соответствии с внесенными в процесс синтеза изменениями проведена оптимизация процесса синтеза с помощью полнофакторного метода, в котором в качестве отклика использованы значения оптической плотности и микротвердости стекол. Полученные результаты свидетельствуют, что минимальный параметр неоднородности стекла соответствует времени плавки 1,25 ч и концентрации GeO₂ 8 % мас. Предложена усовершенствованная схема синтеза, стабильно позволяющая получать стекла с высоким уровнем однородности.

Список литературы

1. Борисова В. В., Миронова Е. В., Лебедев А. А., Кутвицкий В. А. Стекловидные образцы сравнения для определения меди в сверхпроводниках // VIII российско-японский симпозиум по аналитической химии. Сб. трудов. Саратов: Изд. СГУ, 1996. С. 43—44.

2. Кутвицкий В. А., Лебедев А. А., Карачевцев Ф. Н. Анализ возможностей использования висмутатноборатных стекол в целях контроля технологии получения оксидных материалов на основе редких и рассеянных элементов // Химическая технология. 2006. № 6. С. 43—46.

3. Мохаммед Х. Д., Кутвицкий В. А., Гольдштрах М. А., Сорокина О. В., Маслов Л. П. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров // Микросистемная техника. 2001. № 12. С. 6–9.

4. Мясоедов И. А., Сухарев И. Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / Под ред. И. Д. Казариновой. М.: Наука, 1991. 327 с.

5. Кутвицкий В. А., Маслов Л. П., Васильева М. А., Толмачев В. А. Синтез гетероструктур на основе стекол системы Bi₂O₃—MoO₃—B₂O₃—GeO₂ и их использование в целях мониторинга окружающей среды // Наукоемкие химические технологии. Сб. тез. XIV Международной научно-технической конференции. М.: Изд. МИТХТ, 2012. С. 327.

6. Косов А. В., Скориков В. М., Ендрижевская В. Ю. Реакционная диффузия в системах Bi₂O₃—MO₂ (M—Si, Ge) // Новые материалы для радио-, опто- и акустоэлектроники: Межвузовск. сб. Красноярск: МВ и ССО РСФСР, КГУ, 1982. С. 55—61.

7. **Козик А. В.** Разработка способов люминесцентного анализа смесей сложных оксидов со структурой силленита и эвлитина. Автореф. канд. дис. М., 1990. 23 с.

8. Navaro-Rojero M. G., Romero J. J., Rubio-Marcos F., Fernandez J. F. Intermediate phases formation during the synthesis of $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Ceram. Internat. 2010. V. 36. P. 1319–1325.

9. Chung F. H. Quantitative interpretation of X-Ray diffraction patterns of mixtures: I. matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7. P. 519–525.

10. ГОСТ 8.531—2002. "Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности". М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

11. **Harwig H. A.** On the structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -Phase // Z. anorg. allg. Chem. 1978. B. 144. S. 151–166.

12. **Suzuki E., Iyi N., Kitamura K.** Crystal structure of $Bi_{12}GeO_{20}$: reexamination of the Ge-site vacancy model // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. P. S173–S175.

13. Abrahams S. C., Jamleson P. B., Bernstain J. L. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $Bi_{12}GeO_{20}$ // Chem. Phys. 1976. V. 47. Nº 10. P. 4034.

14. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 552 с.

15. **Никольский Б. П.** Справочник химика. Второе изд. Т. 4. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления. Л.: Химия, 1967. 920 с.

V. A. Kutvitsky¹, D. Sc., Professor, E. V. Mironowa¹, Senior Lecturer, innka1708@rambler.ru,
L. D. Iskhakova², Ph. D., V. A. Tolmachev¹, Student, I. A. Romanova¹, Student
¹ MITHT named after M. V. Lomonosov, Moscow, 119571, Russia, innka1708@rambler.ru
² Fiber Optics Research Center of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333, Russia

Synthesis, Properties and Applications of Glasses in Bi₂O₃—B₂O₃—GeO₂—MoO₃ System

The authors offer technology of synthesis of vitreous samples in $Bi_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 - MoO_3$ system, which included research of the mechanism of the solid-phase interaction process in $Bi_2O_3 - GeO_2$ system at various temperatures by the method of the X-ray phase analysis. It was demonstrated that the process of formation of a germanoevlitin proceeded in two stages, the first of which was a chemical reaction with formation in a solid phase compounds with structure of a sillinit. The time of the process limited by the stage of a chemical reaction at all temperatures did not exceed 60 min, and activation energy calculated by Arrhenius's equation was 118 kJ/mol. At the second stage there was a diffusive process of evlitin phase formation due to diffusion of the germanium ions into the phase grains with a sillinit structure, the diffusion coefficient in the used interval of temperatures increased from $0,44 \cdot 10^{-15}$ up to $32 \cdot 10^{-15}$, and the diffusive process activation energy was ranged from 82 kJ/mol up to 142 kJ/mol. The optimal conditions for the process of germanoevlitin synthesis were established. Microhardness and optical density values for the glasses received in various refrigerating and hardening conditions were determined by the developed techniques of microhardness and optical density. It was demonstrated that with an increase of the after-hardening annealing and time the strength and optical properties of the glasses improved. Surface and volume heterogeneity estimation of the vitreous samples received with the use of the synthesized germanoevlitin in this system was carried out. On the basis of the obtained results the conditions of synthesis of the samples possessing of the highest level of uniformity were selected by a full-factorial planning of the experiment method.

Keywords: vitreous samples synthesis, solid-state synthesis, x-ray diffraction analysis, bismuth germanate, surface and volume heterogeneity, sensing heterostructures, ecological monitoring

Introduction

Ensuring the quality of life requires the creation of a comfortable environment for a man of intense activity of industrial production. This goal cannot be achieved without effective monitoring of the composition of the environment. To address one of the main problems is control of the content of components of the air environment it is advisable to use chemical sensors; which allow to obtain in real time and with high accuracy adequate information on the content of toxicants.

As the basic elements of sensors prospectively there are used bismuth oxide materials. A special place among them is occupied glassy samples that can be used to determine the concentration of components in complex mixtures, i.e. as comparison samples and the elements touch heterostructures [1-4].

Due to the fact that the system contains the oxides of the various elements that melt at different temperatures and have a high vapor pressure, even at temperatures substantially lower than the melting point, problems arise maintain the specified ratio of the components in these oxides and the uniformity of the distribution of elements by volume. To ensure the necessary level of homogeneity is advisable to carry out preliminary synthesis phases germano evlitin ($Bi_4Ge_3O_{12}$) ($T_{pl} = 1233$ K) and phase germane silicate ($T_{pl} = 1313$ K). The molten bismuth oxide during prolonged endurance form a metastable phase, even during rapid cooling lead to metastable diagrams, in addition, the high aggressiveness of bismuth oxide, even when melted in platinum crucibles, causes the formation of various complexes and clusters containing bismuth and oxygen impurity elements, which are components of the container.

Glasses, obtained at high temperatures and exposure times, are characterized by a darker color; i.e. have a high val-

ue of optical density, as evidenced by the spectrum (fig. 1). This optical density indicates low homogeneity of the glass, which does not allow to use them as sensors, therefore there is the problem of obtaining glasses with higher homogeneity.

The scheme (fig. 2) obtaining multicomponent glasses in the system $Bi_2O_3-B_2O_3-GeO_2-MoO_3$ [5]. In the system $Bi_2O_3-GeO_2$ form several connections: germane silicate $Bi_{12}GeO_{20}$, Bi_2GeO_5 , germano evlitin ($Bi_4Ge_3O_{12}$) and $Bi_2Ge_3O_9$. Solid-phase synthesis $Bi_4Ge_3O_{12}$ adequately studied in [6, 7], where it is shown that the process proceeds in two stages. The first is the formation phase germane silicate, and solid-phase synthesis is limited by diffusion.

However it should be noted that the mechanism of interaction in [6, 7] is not clearly described, and the results of the analysis are mixed. First, in the diffusion of Bi into the grains of GeO_2 should happen education of phase of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9,$ crystallizing in the structure of benitoit, as indicated by the authors of the works. Thus, the process occurs abnormally in relation to the extended assumption. Secondly, the study was conducted mainly at temperatures above 1023 K, which inevitably led to the formation of a eutectic composition 67 mol. % bismuth oxide in the system Bi₂O₃-GeO₂, the melting point of which 1153 K. The authors apparently failed to avoid the formation of the melt, and that led to high diffusion coefficients. Solid-phase synthesis of titanium evlitin analog $Bi_4Ge_3O_{12}$ by [8] also occurs in two stages, the first of which appears $Bi_{12}TiO_{20}$ and then when diffusion in TiO_2 grain $Bi_{12}TiO_{20} Bi_4Ti_3O_{12}$ is formed.

The need for a synthesis of the oxide phase with the structure germane evlitin of high quality requires a long annealing to achieve equilibrium, even when there is the two-stage synthesis scheme. The objective of the present work is a detailed study of the stages of synthesis of bismuth ortho germanate to obtain containing Bi oxide glass of the highest quality.

Research methods

As starting compounds for obtaining vitreous samples were: Bi_2O_3 , GOST 10216-75; B_2O_3 , TV 6-09-3558-78; GeO_2, TV 6-09-1418-76 qualifications "O. S. C." and MoO_3, TV 6-09-4471-77 qualifications "cc".

During solid-phase synthesis of a sample of oxides of bismuth and germanium in a molar ratio of 2:3, or 74,8 and 25,2 wt. %, respectively, was stirred and triturated in an agate mortar. The resulting mixture was pressed into tablets with a diameter of 7 mm and a height of 3 mm under a pressure of 736 MPa. Then the mixture was sintered in a muffle furnace for 24 h at 1023 K and cooled to room temperature. Next, conducted a second annealing of the samples at 903, 943 and 973 K at different time of exposure and given temperatures.

The change in the composition was controlled by x-ray analysis (XRA) using a diffractometer DRON-4 (CuK_a-radiation, graphite monochromator). XRA was carried out after annealing the samples every 10 min of the first half hour and every subsequent 30 min. The quantitative content of the phases in the samples was determined by the method of Chang [9]. In the synthesis of vitreous samples used the scheme of fig. 2. Raw ingredients before cooking thoroughly crushed and mixed in an agate mortar for 45 min to homogenize the mixture. Ready the charge was placed in pre-annealed corundum crucible for melting. Next, the mixture in the crucible was sent in a muffle furnace SNOL 6.7/1300 by firm JSC "Umega", Lithuania. The optimum temperature of cooking established experimentally in [5], thus, melting of the charge was performed by holding at 1050 K For of 0,75..1,75 h and intermediate stirring after 20...30 min after melting.

Characterization of the homogeneity of the standard sample (SS), particulate material was assessed by repeated measurement of the content of the investigated component in the samples, randomly selected from all of the material, with subsequent processing of the results according to the scheme of single-factor analysis of variance [10].

Microhardness testing of the glassy samples was performed using microhardness PMT-3M using a diamond Vickers pyramid.

Spectrophotometric determination of oxide of Ge was conducted on a dual beam scanning spectrophotometer UV-RS. In the study on the spectrophotometer, the results represent the values of optical density, $A = \lg(I_0/I)$ where I_0 is the intensity of the initial light flux of the exciting the sample; *I* is the light intensity transmitted through the material.

Results and discussion

XRA showed that the source of the bismuth oxide is a stable monoclinic modification of α -Bi₂O₃. During solid-phase synthesis in the presence of GeO_2 is quick, within 10...15 min, the conversion of a phase in a phase with the structure of γ -Bi₂O₃. The same solid phase transformation during annealing was described in [6, 7]. Stabilization of γ -Bi₂O₃ in the presence of a number of impurities, such as M = Si, Ge, Fe, Zr, Ce, Tl and Pb, due to the formation of phases $Bi_{12}MO_{20}$ belonging as γ -Bi₂O₃ to the cubic system, etc. gr. I23, with unit cell parameters in the range...10,1 10,3 Å [11-13]. In stoichiometric Bi12GeO20 cation and anion sublattices do not have the vacancies [12], in stable and metastable phase γ -Bi₂O₃. In accordance with the theoretical concepts and experimental data of the present position, only partially occupied; completely filled during the formation of crystalline phases containing cations of the second component (Ge, Si, Ti, etc.). Analysis of data on the content of initial phases and compounds formed depending on the temperature and time of heat treatment allow to draw the following conclusions.

The rapid growth of the content of γ -Bi₂O₃ at the initial stage and formation germane silicate on the phase boundary Bi₂O₃—GeO₂ occurs almost free of diffusion and determined, apparently, by the interaction of the initial components.

$$\begin{array}{l} \alpha - \operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{GeO}_2 \to \gamma - \operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{GeO}_2 \to \\ \to \operatorname{Bi}_{12}\operatorname{Ge}_{1-x}\operatorname{O}_{20} + x\operatorname{GeO}_2 \to \operatorname{Bi}_{12}\operatorname{GeO}_{20}. \end{array}$$

In this case, the increase in the content of the sillenite phase (G) should be determined by the time (τ) and the annealing temperature: $G = K \cdot e^{k\tau}$, where K and k are constants characterizing the kinetics of sillenite. The exponential dependence, which characterizes the increase of sillenite phases, may be considered and used as a characteristic parameter of the degree of phase transformation of α -Bi₂O₃ with sillenite structure (fig. 3). The degree of transformation α in the case of the transformation may be determined by the ratio

$$\alpha = 1 - \frac{\gamma_{\tau_i}}{\gamma_{\tau_0}},\tag{1}$$

where γ_{τ_i} — the phase content of α -Bi₂O₃ at the considered time of annealing is, γ_{τ_0} — the phase content of α -Bi₂O₃ not annealed in the source mixture.

When changing the annealing time dependence of $\ln \alpha = f(\tau)$ (monotony logarithms) linear in the field, where the process is determined by the chemical reaction (fig. 3). The linearity characteristics allow to suggest that the chemical stage determines the solid-phase process for the first 60 min.

Since solid-phase interaction of activation, using the Arrhenius equation, the obtained experimental results it is possible to calculate the activation energy for the phase determined by the reaction ΔE_1 . It is $\Delta E_1 = 118 \pm 15$ kJ/mol, which is comparable with the value of the characteristic energy of chemical processes.

Achieved at the end of the active interaction between the degree of transformation of bismuth oxide is not more than 85 % of the content of α -Bi₂O₃ in the mixture even at 1033 K.

The process is significantly changed and limiting, apparently, is the diffusion, and the process already described by exponential law.

Thus, the first stage in turn consists of two stages: chemical reactions and the diffusion ending.

The temperature increase leads to the increase of diffusion coefficients *D* and, consequently, more rapid completion of the phase with sillenite structure. *D*, obtained under the assumption that the controlled methods of optical spectroscopy the average size of the sintered particles *R* is equal to $30 \,\mu\text{m}$ at 903, 943, 973 K, consists of $0,44 \cdot 10^{-15}$, $0,99 \cdot 10^{-15}$ and $2,55 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively. The activation energy for diffusion stage, the activation energy is $\Delta E_2 = 82 \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

However, low-temperature annealing is not possible to obtain the phase evlitin because, apparently, the reaction between sillenite and with the formation of GeO_2 phase evlitin proceeds at higher temperatures above 1073 K [7]. At the end of the first stage high-temperature studies of solid-phase reactions are not as the melting does not occur, and the process goes through the interaction of two solid phases. Interaction with sillenite oxide Ge with the formation of evlitin can also be viewed as a chemical reaction that occurs at temperatures above 1073 K (fig. 4), as in the case of solid-phase formation of sillenite oxide Ge with the formation of sillenite oxide formation

lenite, for the first time. At this stage, the first stage is substantially different from the second and at temperatures not higher than 1173 K, the degree of conversion of the mixture in the reaction products is more than 60 %, which suggests a significant role of chemical reactions in solid-phase interaction [14].

If we consider that the reaction of education germane evlitin source of oxides occurs with appreciable self-heating, it is possible to assume the appearance of appreciable local heating of the phase boundary relative to the volume of the grain. As a result, upon reaching the reaction temperature of formation of evlitin creates conditions for active interaction of components in the volume with the formation of the final product. Then the degree of transformation, given the fact that components are fully spent on formation of evlitin, can be calculated as a proportion of the resulting evlitin of the total content of the initial components in the mixture. According to the experimental results it is possible to calculate the activation energy for diffusion stage $\Delta E_2 = 142 \pm 10$ kJ/mol, calculate *D* at different temperatures. The values of the diffusion coefficient *D* in 1093, 1113, 1133 K, are 9,4 $\cdot 10^{-15}$, $19 \cdot 10^{-15}$ and $32 \cdot 10^{-15}$ m²/s, respectively.

Therefore, for the synthesis of more than 95 % of phase $Bi_4Ge_3O_{12}$ necessary to conduct the two-stage annealing in a muffle furnace at 1033 K for 12 h to obtain the sillenite, and then three more days at 1133 K for obtaining 99 % evlitin.

Synthesized under optimal conditions germane evlitin used in the synthesis of glassy substrates in the system $Bi_2O_3-B_2O_3-GeO_2-MoO_3$ used as the fallopian touch heterostructures. The study samples using spectrophotometric analysis showed that the optical density value is markedly lower than at high temperatures and exposure time (fig. 5).

To evaluate each of the samples were measured microhardness at three points of their surface. The obtained average values of microhardness (table 1), we constructed the dependence of microhardness on the content of the oxide of germanium in Bi-containing glasses (fig. 6).

The obtained calibration dependence is linear, the correlation coefficient is 0,997, which allows to determine the content of oxide of Ge within the whole studied range. The relative error of determination of microhardness is 4 %.

Also obtained calibration dependence of optical density on the Ge content is on fig. 7. In the analysis of vitreous samples established that the introduction of Ge in the glass system 70 % of Bi₂O₃ – 3 % MoO₃ – 27 % B₂O₃ is accompanied by the appearance of a maximum at a wavelength of λ equal to 450 nm, for Ge comparable with the reference data [15]. Thus, the absorbance value was set for the wavelength of 450 nm. To construct the calibration according to the measured vitreous samples containing 0,13; 0,46; 0,80; 1,17 and 1,70 g/cm³ Ge. The results are shown in table 2. Optical density measurements were performed at a wavelength of 450 nm, characteristic for each sample, three times, then the arithmetic mean was calculated for each sample. The relative error in the determination of the optical density is 6 %.

The correlation coefficient is equal to 0,996, i.e., close to unity, therefore, we can conclude that the dependence is linear and suitable for determining the concentration of Ge at any point using the equation of the line.

Studies have concluded that the synthesized samples have a high level of homogeneity, which makes long-term use as uterine of the touch heterostructures.

The optimal conditions of synthesis of the glasses are controlled according to the characteristic of heterogeneity on the results of microhardness measurement and spectrophotometric analysis of the composition. According to GOST 8.531 [10] heterogeneity S_h is evaluated in terms of the homogeneity parameter to the average value of the measured value.

Using fulfactors planning of the experiment determined the optimal conditions corresponding to the maximum level of homogeneity in this system, and constructed a response surface (fig. 8, 9). Optimizing the selected parameter heterogeneity, and variable parameters is the concentration of oxide Ge $C_{\text{GeO}_{7}}$ and dwell time at 1050 K.

Based on the studies found that when cooking time of 1,25 h and GeO_2 concentration of 8 % by weight, parameter heterogeneity is minimal (on the surfaces of the response of the selected area corresponding to the minimum parameter heterogeneity).

Synthesized at optimum conditions of glass allowed to get touch heterostructures for the simultaneous determination of water and hydrogen sulfide, stable over time, exceeding twice the samples prototypes was done.

Conclusion

The study of the synthesis of glasses in the system $Bi_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 - MoO_3$ to ensure their use as substrates of sensor elements is established that physical and chemical properties of the components of the glass do the necessary optimization of the synthesis. Proposed in the synthesis of glass of desired composition to carry out a preliminary synthesis of bi containing oxide phases sillenite and evlitin in the solid phase. It is shown that the synthesis proceeds in two stages, the first of which is a chemical reaction that culminates in interaction of ions included in the composition of the starting components. The process is determined by the chemical reaction is completed within 40...60 min depending on the annealing temperature. Along with this, the achieved level of education of the synthesized phase above 70 wt. %. This is recommended to carry out two-stage annealing in a muffle furnace at 1033 K for 12 h in order to obtain sillenite, and then three days at 1133 K for obtaining 99 % evlitin.

Investigated microhardness and optical density of the glasses obtained by quenching the melt from the melting point in a crucible whose temperature was 623 K. Both properties can be used in the analysis of homogeneity of local methods. What is the proposed method of local analysis. In accordance with the changes optimization of synthesis using full factors method in which in response used the optical density and microhardness of glasses. The results show that the minimum parameter heterogeneity glass conform melting time of 1,25 h and GeO₂ concentration of 8 % by weight. The improved circuit synthesis is allow to obtain stable glass with a high level of homogeneity.

References

1. Borisova V. V., Mironova E. V., Lebedev A. A., Kutvitskii V. A. *VIII rossiisko-yaponskii simpozium po analiticheskoi khimi*, (VIII Russian-Japanese symposium on analytical chemistry), Collection of Abstracts, Saratov: SGU, 1996, pp. 43–44.

2. Kutvitskii V. A., Lebedev A. A., Karachevtsev F. N. Khimicheskaya tekhnologiy, 2006, no. 6, pp. 43–46.

3. Mokhammed X. D., Kutvitskii V. A., Gol'dshtrakh M. A. *Mikrosistemnaya tekhnika*, 2001, no. 12, pp. 6–9.

4. Myasoedov I. A., Sukharev I. Ya., Kupriyanov L. Yu., Zav'yalov S. A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyakh* (Semiconductor sensors in physical and chemical researches), Moscow: Nauka, 1991, 327 p. 5. Kutvitskii V. A., Maslov L. P., Vasil'eva M. A., Tolmachev V. A., XIV Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya (XIV International scientific and technical conference), Collection of Abstracts, Moscow: MITKhT, 2012, 327 p.

6. Kosov A. V., Skorikov V. M., Endrizhevskaya V. Yu. *Novye materialy dlya radio-, opto- i akustoelektroniki.* (Nev materials for radio-opto- and acoustoelectronics), Collection of Abstracts, Krasnoyarsk: MV i SSO RSFSR, KGU, 1982, 158 p.

7. Kozik A. V. Razrabotka sposobov lyuminestsentnogo analiza smesei slozhnykh oksidov so strukturoi sillenita i evlitina (Development of ways of the luminescent analysis of mixes of difficult oxides with structure of a sillenit and evlitin), Extended abstract of candidate's thesis, Moscow, 1990, 23 p.

8. Navaro-Rojero M. G., Romero J. J., Rubio-Marcos F., Fernandez J. F., Intermediate phases formation during the synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂, *Ceram. Internat.* 2010, vol. 36, pp. 1319–1325.

9. Chung F. H. Quantitative interpretation of X-Ray diffraction patterns of mixtures: I. matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis, J. Appl. Cryst, 1974, vol. 7, pp. 519–525. 10. **GOST 8.531–2002.** Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Standartnye obraztsy sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti (GOST 8.531–2002. The state system of ensuring unity of measurements. Standard samples of composition of monolithic and disperse materials. Ways of estimation of uniformity). Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov, 2002, 11 p.

11. **Harwig H. A.** On the structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -Phase, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1978, B. 144. pp. 151–166.

12. Suzuki E., Iyi N., Kitamura K. Crystal structure of $Bi_{12}GeO_{20}$: reexamination of the Ge-site vacancy model, *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, Vol. 32, pp. S173–S175.

13. Abrahams S. C., Jamleson P. B., Bernstain J. L. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $Bi_{12}GeO_{20}$, Chem. Phys, 1976, vol. 47, no. 10, pp. 4034.

14. Del'mon B. Kinetika geterogennykh reaktsii (Kinetics of heterogeneous reactions). Moscow: Mir, 1972, 552 p.

15. Nikol'skii B. P. Spravochnik khimika (Reference the chemist), Vtoroe izdanie, 1967, vol. 4, 920 p.

УДК 681.5.08

А. С. Чернов^{1, 2}, аспирант, инж.-конструктор, **В. А. Чебанов¹**, науч. сотр., **В. А. Гридчин²**, д-р техн. наук, проф., **В. Ю. Васильев^{1, 2}**, д-р хим. наук, проф., e-mail: vladislavvasilyev@gmail.com ¹ ООО "РАМИТ", г. Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ 3D ОСТРОВКОВЫХ СТРУКТУР Si (100) ПРИ ТРАВЛЕНИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОН

Поступила в редакцию 27.04.2015

Исследован процесс получения островковых 3D-структур с V-канавкой, расположенной на жестком центре профилированной кремниевой мембраны упругого элемента кремниевого фотоэлектрического сенсора давления. Разработана топология с компенсацией травления внешних углов островковой структуры, U- и V-канавок. В ходе травления в водном растворе КОН выявлены основные закономерности процесса формирования островковой структуры с V-канавкой. Получены зависимости скоростей травления граней компенсаторов внешних углов и V-канавок. Определена зависимость высоты зубчатых структур, формирующихся на краях V-канавки в процессе травления компенсаторов, от глубины травления. Предложена методика оценки оптимального времени травления.

Ключевые слова: кремниевый фотоэлектрический сенсор давления, оптоволокно, островковая структура, V-канавка, компенсатор, анизотропное травление в КОН

Введение

Микрооптоэлектромеханические сенсоры (МОЭМС) имеют определенные преимущества по сравнению с традиционными (тензорезистивными, емкостными, пьезоэлектрическими и резонансными), такие как нечувствительность к электромагнитным помехам, возможность работы во взрыво- и пожароопасных средах, потенциально высокая чувствительность.

К настоящему времени имеется ряд сообщений о разработке конструкций и исследований характеристик МОЭМС-сенсоров давления, вибрации, ускорения, устройств микрофлюидики [1—4]. При создании таких сенсоров возникает проблема сопряжения операции формирования в кремнии V-канавок для размещения оптоволокна и 3D-островковых структур оптомеханического узла сенсора.

На рис. 1 приведена идеализированная структура оптомеханического узла кремниевого сенсора давления [4] с островковой структурой в центре квадратной мембраны. V-канавка проходит через жесткую рамку мембраны и центр островковой структуры. Под действием измеряемого давления кремниевая мембрана изгибается и перемещает по вертикали островковую структуру и размещенное на ней оптоволокно. Световой луч, выходя из незакрепленного конца оптоволокна изменяет площадь засветки фотодиодов, находящихся напротив торца оптоволокна, как например, в работе [3].

Наиболее массовым способом формирования оптомеханического узла является анизотропное



Рис. 1. Идеализированная структура оптомеханического узла кремниевого сенсора давления (*a*): 1— кремниевый кристалл; 2— островковая структура, вытравленная с планарной стороны; 3— V-канавки; 4— U-канавка; 5— рамка. Маска топологии оптомеханического узла (*b*), где 1— компенсаторы внешних углов; 2— компенсаторы V-канавок



травление кремниевой подложки в водном растворе КОН. Его особенностью является хорошее воспроизведение внутренних углов при формировании углублений и сильное искажение формы внешних углов вследствие эффекта бокового подтравливания. Различными авторами предложен ряд типов компенсаторов и методов их расчета для защиты внешних углов от растравливания в процессе формирования элементов сенсорных структур [5—8].

Случай одновременного формирования двух типов сопряженных структур, например, островковой структуры и V-канавки на ней, либо углубления и V-канавки, требует специального рассмотрения ввиду усложненной топологии и сильного влияния бокового подтравливания. В работе [6] проанализирован теоретически и исследован экспериментально случай формирования в водном растворе КОН канала V-канавки и квадратной апертуры для системы микрофлюидики, когда число внешних углов, требующих компенсации, равно двум. Формирование островковой структуры и V-канавки для оптоволокна на ней до сих пор экспериментально не исследовано. В этом случае существуют две характерные особенности:

 прямоугольная островковая структура с V-канавкой имеет восемь внешних углов, боковое подтравливание которых затрудняет получение структуры оптомеханического узла с необходимой геометрией и требует использования компенсаторов;

2) отношение размера стороны островковой структуры к поперечному размеру V-канавки может быть существенно меньше, чем отношение стороны квадратного углубления к аналогичному размеру V-канавки, рассмотренному в работе [6], что приводит к специфической топологии компенсаторов для островковых структур.

Целью данной работы является экспериментальное исследование особенностей формирования кремниевой островковой структуры с V-канавкой для оптоволокна, входящей в состав оптомеханического узла сенсора давления, изготавливаемого на подложках кремния ориентации (100).

Исходная структура и условия эксперимента

Экспериментальное исследование проводили на прототипе упругого элемента (УЭ) оптомеханического узла кремниевого сенсора давления [4], общий вид которого приведен на рис. 1, *а.* Упругий элемент состоял из:

а) квадратной жесткой рамки толщиной 475 мкм, в которой сформирована V-канавка под жестко закрепленное оптоволокно и U-канавка для свободного торца шириной 500 мкм;

б) мембраны размерами 2×2 мм и толщиной 70 мкм;

в) островковой структуры размерами 750 × × 1000 мкм по основанию с V-канавкой в центре шириной 118 мкм и глубиной 84 мкм;

г) стороны ориентированы вдоль направления <110>, общие размеры 4×4 мм.

Для создания УЭ использовали двусторонне полированные пластины КЭФ4.5 диаметром 100 мм и толщиной 475 ± 5 мкм. В качестве маски для травления применялась комбинация слоев SiO₂ (0,4 мкм) и Si₃N₄ (0,18 мкм). Травление проводили на глубину до 225 мкм в 33 %-ном водном растворе КОН в термостате LOIP LT-124а при температуре 80 ± 0.5 °C со скоростью травления $V_{(100)} = 1, 1... 1, 25$ мкм/мин, что обеспечивало приемлемую длительность процесса профилирования. В целях отслеживания промежуточных этапов травления проводили видео-, фотофиксация и измерение латеральных размеров элементов структуры и глубины травления с периодом в 15 мин. Глубина V-канавки определялась условием смыкания плоскостей (111), а глубина U-канавки соответствовала общей глубине травления.

На рис. 1, б представлена топология маски с компенсаторами травления внешних углов. При определении размеров компенсаторов была использована методика расчета, описанная в работе [6], согласно которой ключевую роль при растравливании внешних углов играют плоскости семейства (411) и отношение скоростей травления плос-

костей $V_{(411)}/V_{(100)}$. Как показано в работе [5], это отношение постоянно в диапазоне температур травления 60...100 °С и при расчете компенсаторов оно было принято равным $V_{(411)}/V_{(100)} = 1,319$. С учетом этого и требуемых конечных размеров островковой структуры компенсаторы для центральной V-канавки определены прямоугольными по форме с размерами 243×324 мкм; для остальных внешних углов островковой структуры размер компенсаторов определен как 374×374 мкм. Компенсаторы U- и V-канавки, расположенные на рамке, имели такие же размеры.

Результаты измерений

Измерение длины граней пересечения плоскостей проводили после пошагового травления. Длины граней фиксировали с помощью цифровой камеры для микроскопа DCM510. Точность измерения составила ± 2 мкм. На рис. 2, *а* (см. третью сторону обложки) приведены зависимости длины граней типа <110> a, b, c и d, для островковой структуры с начальными топологическими размерами 374, 187, 243 и 324 мкм, соответственно, от времени травления t. Компенсаторы U- и V-канавок, расположенные на рамке, имеют аналогичные размеры, и обозначены как aU, bU, cV, и dV, соответственно, как показано на рис. 2, b. Пересечение плоскостей (100) и (111) создает грани типа <110>, а пересечение (100) и (411) — грани типа <410>. На начальном этапе травления проявлялись грани <110> и <410>, а компенсаторы имели форму, близкую к топологическому рисунку маски. Увеличение времени травления по-разному влияло на длины граней и компенсаторов.

Длины граней типа <110> уменьшались от начального топологического размера до нуля. Тангенс угла наклона прямых, аппроксимирующих экспериментальные точки, имеет смысл скорости



Грани типа <410> увеличивались от нуля до момента полного стравливания граней <110>, и далее начинают уменьшаться, как показано на рис. 3 (см. третью сторону обложки). На вставке к рисунку приведены обозначения граней k, j, m островковой структуры. Грани компенсаторов на рамке обозначены kU, jV, mV для U- и V-канавок соответственно. Момент достижения максимальной длины зависит как от исходной длины граней <110>, так и от наличия или отсутствия внешних углов. Компенсатор V-канавки имеет прямоугольную форму и грани типа m и mV достигают наибольшей длины.

На восходящем участке зависимостей (рис. 3) скорость изменения длин всех граней составила в среднем $V \approx 1,9$ мкм/мин, на нисходящем участке — $V \approx 1,2$ мкм/мин. Однако для граней типа *m* и *mV* при времени травления $t \ge 150$ мин скорость изменения длины граней <410> увеличивается. Это связано с моментом "вскрытия" V-канавки, когда компенсатор принимает треугольную форму, как показано на вставке справа на рис. 3. На краях гра-

ни <110>, образующей треугольную структуру, в месте, обозначенном как F, формируются плоскости (411), что приводит к дополнительному увеличению скорости изменения граней m и mV.

При глубине травления, близкой к глубине смыкания плоскостей (111) V-канавок, на выходах последних формируются зубчатые структуры, в состав граней которых входят остаточные плоскости (411) и (771), формирование которых обсуждалось в работе [6]. Изображения внешнего вида зубчатых структур, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6510А, представлены на рис. 4. На этом



Рис. 4. Особенности травления жидкостного травления структур: A — остаточные зубчатые структуры на концах V-канавок: a — на жестком центре; b — на жесткой рамке мембраны; B — шероховатости, не имеющие четкой кристаллографической ориентации

Fig. 4. Features of the etching liquid of structures: A - Residual pinnacle structures at the ends of V-grooves: <math>a - on the hard center; b - on the hard frame of membrane: a - hard centre; b - on a rigid frame of the membrane; B - the roughness, with no clear crystallographic orientation



Рис. 5. Изменение высоты зубчатой структуры от глубины травления: 1, 2 — пошаговое травление; 3, 4, 5 — непрерывное травление. Режимы: 1 - t = 150 мин, T = 80 °C; 2 - t = 175 мин, T = 80 °C; 3 - t = 180 мин, T = 80 °C; 4 - t = 871 мин, T = 52 °C; 5 - t = 957 мин, T = 52 °C. На вставке показан скол кристалла через центральную V-канавку: A - 3y6чатые структуры; B -смыкание V-канавки

Fig. 5. Change of the height of the pinnacle structure depending on the depth of etching 1, 2 - step etching; 3, 4, 5 - continuous etching. Modes: 1 - t = 150 min, $T = 80 \degree \text{C}$; 2 - t = 175 min, $T = 80 \degree \text{C}$; 3 - t = 180 min, $T = 80 \degree \text{C}$; 4 - t = 871 min, $T = 52 \degree \text{C}$; 5 - t = 957 min, $T = 52 \degree \text{C}$. Inset shows the cleavage of the crystal through the central V-groove: A - gear structure; B - closure V-groove

рисунке отчетливо видно начало формирования плоскостей (771). Внешняя огранка островковой структуры определяется плоскостями (111) и (411).

Для исследования зубчатых структур на разных этапах травления кристаллы оптомеханического узла сенсора раскалывались вдоль V-канавки. Затем высоту зубчатых структур измеряли на СЭМ, причем за "0" был принят уровень смыкания плоскостей (111) V-канавки. Результаты измерений показаны на рис. 5. При глубине травления 202...207 мкм высота зубчатой структуры составляет 5...9 мкм относительно предельной глубины V-канавки в режиме пошагового травления. При непрерывном режиме травления на ту же глубину высота зубчатой структуры составляет 3...6 мкм. На рис. 5 показана зависимость высоты зубчатой структуры от глубины травления, которая носит линейный характер и может быть сведена к нулю, дополнительно показаны результаты травления, полученные при температуре 52 \pm 0,5 °C. Как видно из рис. 5, высота зубчатой структуры не зависит от выбора температуры травления и согласуется с результатами, полученными при 80 °С.

В ходе травления, направленного на полное удаление зубчатой структуры, в точке схождения плоскостей (411) начинает выявляться плоскость (100). Данный процесс формирования плоскости (100) рассмотрен в работе [6]. При глубине травления 215...225 мкм площадка плоскости имеет размеры 60×52 мкм, и находится на уровне 10...12 мкм ниже уровня смыкания V-канавки. Рельеф островковой структуры с выходом V-канавки, соответст-

вующей данной глубине травления, представлен на рис. 6. При решении вопроса о степени удаления зубчатой структуры необходимо учитывать следующие моменты.

1. Глубину травления островковой структуры желательно минимизировать, а толщину мембраны упругого элемента задавать изменением глубины травления мембраны с обратной стороны, так как на ней отсутствуют внешние углы.

2. V-канавки на рамке и островковой структуре предназначены для фиксации оптоволокна диаметром *d*. Если максимальный поперечный размер V-канавки равен *L*, то между ее дном и оптоволокном возникает зазор *l*, равный

$$l = \frac{d}{2} \left[\sqrt{2} x - 1 + \sqrt{1 - x^2} \right],$$

где x = L/d, причем L < d.

Для выбранных в эксперименте размерах оптоволокна d = 125 мкм и L = 118 мкм, зазор составляет ≈40 мкм. Это определяет предельную высоту зубчатой структуры и минимальное время травления. Максимальное время травления и глубина определяются моментом полного стравливания зубчатой структуры.

3. Ввиду небольших поперечных размеров зубчатой структуры ее влияние на прогиб упругого элемента под действием давления представляется незначительным.



Рис. 6. Островковая структура с образованием площадки (100) на месте зубчатой структуры

Fig. 6. The island-type structure with formation of a platform (100) on the place of the pinnacle structure

Исходя из этих соображений, можно оптимизировать время травления островковой структуры с V-канавками.

Заключение

В данной работе были экспериментально исследованы особенности формирования кремниевой островковой структуры с V-канавкой для оптоволокна в МОЭМС-сенсоре давления. Получены зависимости изменения длин граней типа <110> и <410>, образующих компенсаторы травления внешних углов и участвующих в процессе формирования рельефа островковой структуры. Определены условия удаления зубчатых структур на выходе V-канавок.

Авторы выражают благодарность Гридчиной Е. П. и Самородову А. Л. за помощь в проведении экспериментов по травлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации НИР "Исследование перспективных конструкций и технологических принципов формирования оптоэлектронных приборов нового поколения (кремниевый фотоэлектрический датчик давления)" (ГК № 14.430.12.0005).

Список литературы

1. Justafsson K., Hok B. A fibre optic pressure sensor in silicon based on fluorescence decay // Sensors and Actuators A. 1989. Vol. 19. P. 327–332.

2. Peiner E., Scholz D., Schlachetzki A., Hauptmann P. A micromachined vibration sensor based on the control of power transmitted between optical fibers // Sensors and Actuators A. 1998. Vol. 65. P. 23–29.

3. **Dziuban J. A., Gorecka-Drzazga A., Lipowicz U.** Silicon optical pressure sensor // Sensors and Actuators A. 1992. Vol. 32. P. 628–631.

4. Гридчин В. А., Васильев В. Ю., Чебанов М. А., Бялик А. Д., Чернов А. С. Численное моделирование элементов фотоэлектрического волоконно-оптического сенсора давления. // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 6 (167). С. 3—7.

5. Mayer G. K., Offereins H. L., Sandmaier H., Kühl K. Fabrication of non-underetched convex corners in anisotropic etching of (100)-Silicon in aqueous KOH with respect to novel micromechanical elements // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, N. 12. P. 3947–3951.

6. Wacogne B., Sadani Z., Gharbi T. Compensation structures for V-grooves connected to square apertures in KOH-etched (100) silicon: theory, simulation and experimentation // Sensors and Actuators A. 2004. Vol. 112. P. 328–339.

7. Zhang Q., Liu L., Li Z. A new approach to convex corner compensation for anisotropic etching of (100)Si in KOH // Sensors and Actuators A. 1996. Vol. 56. P. 251–254.

8. Offereins H. L., Kühl K., Sandmaier H. Methods for the fabrication of convex corners in anisotropic etching of (100) silicon in aqueous KOH // Sensors and Actuators A. 1991. Vol. 25. P. 9-13.

A. S. Chernov^{1, 2}, Post Graduate Student, Design Engineer, **M. A. Chebanov**^{1, 2}, Researcher, **V. A. Gridchin**², Professor, **V. Yu. Vasilyev**^{1, 2}, Professor

¹ RAMIT Co. (Novosibirsk)

² Novosibirsk State Technical University

A Study of Regularities in Formation of the Island-Type 3D Structures During Anisotropic Etching of Si (100) in Aqueous KOH

This paper presents a study of formation of the island-type 3D structures with a V-groove in the hard center of the shaped silicon diaphragm. A structure layout was developed, which includes a compensation for the anisotropic etching of the convex corners of an island-type structure, as well as U- and V-grooves. Certain basic regularities in formation of the island-type structure with a V-groove during the anisotropic etching in aqueous KOH were discovered. Anisotropic etch rate dependences for the compensation structures at the convex corners of the island-type structure and V-grooves were obtained. Dependency of the heights of the pinnacle structures, formed on the edges of V-grooves during anisotropic etching, on the depth of etching were determined. A methodology was proposed for evaluation of the optimal etching time.

Keywords: silicon photoelectrical pressure sensor, optical fiber, island-type structure, V-groove, compensation structures, anisotropic etching in KOH

Introduction

Micro-opto-electro-mechanical sensors (MOEMS) have the following advantages in comparison with the traditional ones (tensoresistive, capacitor, piezoelectric and resonant sensors): insensitivity to the electromagnetic interferences, possible operation in the explosive- and fire-hazardous environments, potentially high sensitivity.

There is information about development of the designs and research of MOEMS characteristics of pressure, vibration, acceleration, and of the microfluid devices [1-4]. In the process of development a problem appears of conjugation of the formation of the V-grooves in silicon for placement of an optical fiber and 3D island-type structures of the optome-chanical node.

Fig. 1 presents an ideal structure of an optomechanical node of a pressure sensor [4] of an island-type structure in the center of a square membrane. A *V*-groove passes through its hard frame and center of the island-type structure. Under the influence of pressure the silicon membrane bends and moves the island-type structure and the optical fiber on it along the vertical line. The light beam, leaving the loose end of the optical fiber changes the area of the spotlight of the photo diodes, situated opposite to the end face of the optical fiber, as in [3].

A mass way for formation of an optomechanical node is anisotropic etching of a silicon substrate in an aqueous KOH. Its specific feature is good reproduction of the internal corner s during formation of deepenings and strong distortion of the form of the convex corners ojwing to the lateral undercutting. Types of compensators and methods for their calculation were proposed for protection of the convex corners from etching during formation of the structure elements [51–8].

Simultaneous formation of two types of the conjugated structures, for example island-type structure and a *V*-groove on it, or deepening and *V*-groove, demands a special consideration in view of the complicated topology and strong influence of the lateral undercutting. In [6] the authors analyzed theoretically and studied experimentally the formation of a *V*-groove channel and square aperture for microfluidity in the aqueous KOH, when there are two convex corners demanding a compensation. Formation of the island-type structures and *V*-groove for an optical fiber on it has not been experimentally investigated up till now. The process has two prominent features:

1. The rectangular island-type structure with a V-groove has eight convex corners, the lateral undercutting of which hinders obtaining of an optomechanical node of the necessary geometry and demands employment of compensators;

2. The relation of a side of the island-type structure to the cross-section size of a *V*-groove can be considerably less, than the relation of a side of a square deepening to the similar Size of a *V*-groove [6], which results in a specific topology of the compensators for the island-type structures.

The aim of the given work is an experimental research of the formation of the silicon island-type structure with a V-groove for an optical fiber, which is a part of the optomechanical node of the pressure sensor on the substrates of a silicon orientation (100).

The initial structure and experiment conditions

The experimental research was done on a prototype of the elastic element (EE) of the optomechanical node of a silicon pressure sensor [4] (fig. 1, a). The elastic element consisted from:

a) a square hard frame with thickness of 475 μ m, in which a *V*-groove was formed for the rigidly fixed optical fiber and an *U*-groove for the loose end face with the width of 500 μ m;

b) a membrane with the size of 2×2 mm and thickness of 70 μ m;

c) an island-type structure with the of size $750 \times 1000 \ \mu m$ in its base with a V-groove in the centre with the width of 118 μm and depth of 84 μm ;

d) the sides oriented along the direction $\langle 110 \rangle$, general dimensions of 4×4 mm.

For creation of EE the double-sided KEF4.5 polished plates were used with diameter of 100 mm and thickness of $475 \pm 5 \,\mu$ m. The applied mask was a combination of the layers of SiO₂ (0,4 μ m) and Si₃N₄ (0,18 μ m). Etching was done at the depth up to 225 μ m in 33 % aqueous KOH in LOIP LT-124a thermostat at 80 ± 0,5 °C with a speed $V_{(100)} = 1,1...1,25 \,\mu$ m/min, which ensured an acceptable duration of the profiling process. In order to monitor the intermediate processes of etching the video and photo fixation was done as well as measurement of the lateral dimensions of the structure elements and depth of etching with an interval of 15 min. The depth of a *V*-groove was determined by the condition of convergence of the planes (111), while the depth of *U*-groove corresponded to the general depth of etching. Fig. 1, *b* presents the topology of a mask with compensators for etching of the convex corners. For determination of their dimensions a calculation procedure [6] was used, according to which the key role in etching of the convex corners was played by the planes of family (411) and the relation of the speeds of etching of planes $V_{(411)}/V_{(100)}$. As [5] shows, this relation is permanent within the range of the etching temperatures of 60...100 °C and in the calculations it is accepted as equal to $V_{(411)}/V_{(100)} = 1,319$. Taking into account the above stated and the demanded dimensions of the island-type structure, the compensators for the central *V*-groove were determined as rectangular in their form with dimensions of 243 × 324 µm; for the other convex corners of the island-type structure the dimensions of the compensators were defined as 374×374 µm. The compensators of *U*- and *V*-grooves on the frame were of the same sizes.

Results of measurements

Measurement of the lengths of the sides of crossing of the planes was done after a step-by-step etching. Their lengths were recorded by a digital camera for DCM510 microscope. The accuracy of measurement was $\pm 2 \mu m$. Fig. 2, a (look at the figure on the 3-rd page of the cover) presents the dependencies of the lengths of facets <110>a, b, c and d for the island-type structure with the initial topological dimensions of 374, 187, 243 and 324 μ m, accordingly, on the time of etching t. The compensators of U- and V-grooves located on the frame, had similar dimensions, and were accordingly marked as aU, bU, cV, and dV (fig. 2, b). Crossing of planes (100) and (111) created facets <110>, while crossing (100) and (411) – facets <410>. At the initial stage of etching facets <110> and <410> appeared, and the compensators had a form close to the topological drawing of the mask. An increase of the etching time influenced the lengths of the facets and compensators in different ways.

The lengths of facets <110> decreased from the initial size down to zero. The inclination tangent of the straight lines approximating the experimental points had the sense of the speed of changing of the facet's length. From fig. 2 (look at the figure on the 3-rd page of the cover) it is obvious, that these speeds for facets with two convex corners at the edges (a, d, aU, dV) are higher, than for facets (b, c, dU, cV), which have a convex corner on one side. This can be explained by the fact that the internal corner formed by planes (111) with a small speed of etching, gives a chance to reduce the length of the adjoining facet only on one side. From measurements (fig. 2, a) it follows, that the speeds of change of the lengths of the facets were equal to Va = $= -5,51 \,\mu\text{m/min.}, Vb = -2,53 \,\mu\text{m/min.}, Vc = -2,73 \,\mu\text{m/min.}$ and $Vd = -5.2 \,\mu\text{m/min}$. It is visible, that the equalities $Va \approx Vd$ and $Vb \approx Vc \approx 1/2 Va$ were carried out. A similar situation was observed for the compensators of U- and V-grooves on the frame.

Facets $\langle 410 \rangle$ increased from zero up to the moment of complete etch removal of facets $\langle 110 \rangle$, and then decreased (fig. 3, look at the figure on the 3-rd page of the cover). The inset to fig. 3 presents keys of facets k, j, m of the island-typc structure. The facets of the compensators in the frame were marked as kU, jV, mV for U- and V-grooves, accordingly. The moment of achievement of the maximal length depended on the initial length of the facets $\langle 110 \rangle$ and availability or absence of the convex corners. Compensator of V-groove had a rectangular form and facets m and mV reached their greatest lengths.

On the ascending site of the dependences (fig. 3, look at the figure on the 3-rd page of the cover) the speed of change of the lengths of all facets on average was $V \approx 1.9 \,\mu\text{m/min.}$, on the descending site — $V \approx 1.2 \,\mu\text{m/min.}$ However for facets *m* and *mV* with the etching time of $t \ge 150$ min. the speed of change of the lengths of the facets <410> increased. This was due to the moment of opening of *V*-groove, when the compensator acquired a triangular form, as is shown in the insert, right, fig. 3. On the edges of facet <110>, forming a triangular structure, in the point designated as *F* the planes (411) were formed, which led to an additional increase of the speed of the change of the lengths of facets *m* and *mV*.

In case the depth of etching was close to the depth of convergence of planes (111) of the *V*-grooves, at the outlet of the latter pinnacle structures were formed, the facets of which included residual planes (411) and (771), formation of which was discussed in [6]. The view of the pinnacle structures was obtained on JEOL JSM 6510A scanning electron microscope (SEM) (fig. 4). The beginning of formation of planes (771) is clearly visible. The external facet of the island-type structure was determined by planes (111) and (411).

For research of the pinnacle structures at different stages of etching the crystals of the optomechanical sensor node were split along the V-groove. Then the height of the pinnacle structures were measured on SEM, at that, the level of closing of planes (111) of V-groove was accepted as "0". The results of the measurements are presented in fig. 5. At the depth of etching of 202...207 μ m the height of the pinnacle structure was 5...9 μ m in relation to the limiting depth of the V-groove in the mode of a step-by-step etching. In case of a continuous etching on the same depth the height of the pinnacle structure was $3...6 \mu m$. Fig. 5 presents the dependence of the height of the pinnacle structure on the depth of etching, which has a linear character and can be brought to zero. Additionally the results of etching at 52 \pm 0,5 °C are shown. As one can see from fig. 5, the height of the pinnacle structure does not depend on choice of temperature of etching and well agrees with the results at 80 °C.

During the etching aimed at complete removal of the pinnacle structure, in the point of convergence of the planes (411) the plane (100) came to light. Formation of the plane (100) was considered in [6]. At the depth of etching of 215...225 μ m the plane platform had the size of 60×52 μ m, and was situated at the level of 10...12 μ m below the level of convergence of the *V*-groove. The relief of the island-type structure with the outlet of the *V*-groove, corresponding to the given depth of etching, is presented in fig. 6. A decision on the degree of removal of the pinnacle structure should take into account the following:

1. The depth of etching of the island-type structure should be minimized, and the thickness of a membrane of an elastic element should be set by a change of depth of etching of a membrane from the reverse side, because it has no convex corners.

2. V-groove on the frame and the island-type structure are intended for fixing of the optical fiber with diameter d. If the maximal cross-section size of a V-groove is equal to L, then gap l appears between its bottom and the optical fiber, equal to

$$l = \frac{d}{2} \left[\sqrt{2} x - 1 + \sqrt{1 - x^2} \right],$$

where x = L/d, and L < d.

For the dimensions of the optical fiber of $d = 125 \,\mu\text{m}$ and $L = 118 \,\mu\text{m}$ selected for the experiment the gap was $\approx 40 \,\mu\text{m}$. This determined the limiting height of the pinnacle structure and minimal time of etching. The maximal time of etching and its depth were determined by the moment of a complete etch removal of the pinnacle structure.

3. Due to the small cross-section size of the pinnacle structure its influence on deflection of the elastic element under pressure seems insignificant.

Proceeding from these considerations, it is possible to optimize the etching time of the island-type structures with V-grooves.

Conclusion

The given work presents experimental research of the formation of a silicon island-type structure with a V-groove for the optical fiber in MOEMS pressure. Dependences of the change of the lengths of facets <110> and <410>, forming compensators of etching of the convex corners and participating in the relief formation of the island-type structures were obtained. Conditions for removal of the pinnacle structures on the outlet of V-groove were determined.

Authors express their gratitude to Gridchina E. P. and Samorodov A. L. for their help provided in carrying out of the etching experiments.

The work was implemented with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of realization of the project "Research of the perspective designs and technological principles of formation of optoelectronic devices of a new generation (silicon photo-electric pressure sensors)" (GK N_{\odot} 14.430.12.0005).

References

1. Justafsson K., Hok B. A fibre optic pressure sensor in silicon based on fluorescence decay, *Sensors and Actuators A.*, 1989, vol. 19, pp. 327–332.

2. Peiner E., Scholz D., Schlachetzki A., Hauptmann P., A micromachined vibration sensor based on the control of power transmitted between optical fibers, *Sensors and Actuators A.*, 1998, vol. 65, pp. 23–29.

3. Dziuban J. A., Gorecka-Drzazga A., Lipowicz U., Silicon optical pressure sensor, *Sensors and Actuators A.*, 1992, vol. 32, pp. 628–631.

4. Gridchin V. A., Vasilyev V. Yu., Chebanov M. A., Byalik A. D., Chernov A. S., A numerical simulation of the photoelectric fiber optic pressure sensor components, *Nano and microsystem technique*, 2014, no. 6 (167), pp. 3–7.

5. Mayer G. K., Offereins H. L., Sandmaier H., Kühl K., Fabrication of non-underetched convex corners in anisotropic etching of (100)-Silicon in aqueous KOH with respect to novel micromechanical elements, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 12, pp. 3947–3951.

6. Wacogne B., Sadani Z., Gharbi T. Compensation structures for V-grooves connected to square apertures in KOHetched (100) silicon: theory, simulation and experimentation, *Sensors and Actuators A.*, 2004, vol. 112, pp. 328–339.

7. Zhang Q., Liu L., Li Z. A new approach to convex corner compensation for anisotropic etching of (100)Si in KOH, *Sensors and Actuators A.*, 1996, vol. 56, pp. 251–254.

8. **Offereins H. L., Kühl K., Sandmaier H.,** Methods for the fabrication of convex corners in anisotropic etching of (100) silicon in aqueous KOH, *Sensors and Actuators A.*, 1991, vol. 25, pp. 9–13.

Элементы MHCT *Micro-*AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 539.2; 621.382

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@niis.nnov.ru

РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ

Поступила в редакцию 22.01.2015

Дан обзор основных подходов к описанию эффектов переключения в элементах резистивной энергонезависимой памяти. Подробное изучение механизмов для резистивного переключения является актуальной и необходимой задачей для того, чтобы оптимизировать приборные характеристики резистивной энергонезависимой памяти, обеспечить развитие основных принципов надежности и воспроизводимости.

Ключевые слова: мемристор, ReRAM, CeRAM, резистивное переключение

Введение

Для объяснения причин резистивного переключения в тонкопленочных структурах используют различные физические явления [1]. Для классификации эффектов переключения применяют следующие положения.

1. Существуют как биполярный, так и униполярный механизмы переключения. Первый характеризуется тем, что полярности напряжения переключения между низким и высоким сопротивлением обратно противоположны. Во втором случае обе операции установка (*set*) /сброс (*reset*) выполняются при одинаковой полярности напряжения, но при разном его значении. Предпочтение отдается биполярному переключению ячейки благодаря большей стойкости к помехам.

2. Некоторые эффекты при переключении формируют несколько тонких нитей проводимости, причем только некоторые из них находятся в проводящем состоянии, а другие эффекты переключения формируют гомогенные зоны вместо нитей.

Выполненные в настоящее время исследования, посвященные изучению механизмов резистивного переключения в тонкопленочных структурах, не дают однозначных объяснений природы этого явления. В настоящей работе предпринята попытка систематизации моделей резистивного переключения в мемристорных структурах.

Основные модели для описания эффекта резистивных переключений в мемристорных структурах

Одна из моделей для описания эффекта резистивных переключений приведена в работе [2], в которой предполагается, что активная зона мемристора размером L, в которой происходят электромиграционные процессы, состоит из двух одномерных участков, разделенных пространственно — с низким ρ_{on} и высоким ρ_{off} удельными сопротивлениями. Тогда общее сопротивление активной зоны равно

$$R = \rho_{on}[L - w(t)] + \rho_{off}w(t), \qquad (1)$$

где w(t) — зависящая от времени t ширина второго участка. При прохождении через образец тока I(t)имеет место дрейф кислородных вакансий со скоростью dw(t)/dt, пропорциональной напряженности электрического поля на втором участке с большим числом кислородных вакансий

$$dw(t)/dt = \mu_{\nu}I(t)\rho_{\alpha\nu}F(w(t)), \qquad (2)$$

- 41

где μ_v — подвижность кислородных вакансий; функция F(w(t)), вид которой, вообще говоря, неизвестен, учитывает тот факт, что скорость дрейфа вакансий максимальна в середине активной зоны и обращается в нуль по краям.

Для самого простого случая получаем:

$$dw(t) = \mu_{\nu} \frac{\rho_{on}}{L} I(t); \qquad (3)$$

$$w = \mu_v \frac{\rho_{on}}{L} q(t), \qquad (4)$$

где q(t) — заряд, прошедший через мемристор. Выражение для показателя переключения M ("мемристивности") (с учетом $\rho_{on} \ll \rho_{off}$) имеет вид

$$M = \rho_{off} \left(1 - \frac{\mu_v \rho_{on}}{L^2} q(t) \right).$$
 (5)

Из формулы (5) следует, что мемристивность зависит от прошедшего суммарного заряда, а также от подвижности вакансий и размеров мемристора.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) мемристора при приложении синусоидального напряжения определенной частоты имеет вид, напоминающий фигуру Лиссажу с центром в начале координат. С увеличением частоты эта гистерезисная кривая вырождается в прямую линию.

Для объяснения механизма резистивного переключения в структурах используется модель формирования и разрушения проводящего металлического канала в оксидной структуре [3].

Изначально структуры находятся в исходном высокоомном состоянии и не демонстрируют эффекта резистивного переключения. В результате процесса формовки структура переходит в низкоомное состояние вследствие образования проводящего металлического канала в матрице оксида (для конкретизации рассматривались оксиды ниобия, тантала или циркония).

Полагая, что образованный проводящий канал представляет собой металлический шнур ниобия, тантала или циркония, из измеренных в ходе эксперимента значений сопротивления структуры после формовки можно оценить радиус канала:

$$a = \sqrt{\frac{\rho l}{\pi R}},\tag{6}$$

где R — сопротивление; l — длина канала; ρ — удельное электрическое сопротивление. Предполагаем, что длина канала равна толщине полученных пленок, а канал состоит из чистого металла, радиус канала находится в диапазоне 10...20 нм.

Это находится в хорошем соответствии с существующими литературными данными [4] по оценкам сечения канала.

Образованный канал проводимости становится доминантным участком для протекания тока и, в результате, нагревается за счет Джоулевой теплоты. Плотность мощности P_{DC} прямого нагрева протекающим током определяется выражением

$$P_{DC} = \frac{I_C V_C}{v},\tag{7}$$

где v — объем домена (сформированный канал проводимости); I_C , V_C — ток и напряжение на структуре.

Для оценки пространственно-временного распределения температуры будем считать, что тепловыделение ограничено проводящим цилиндром. Значение температуры может быть оценено с помощью уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах с линейным источником теплоты $Q_C = E_C/\tau_0$ вдоль оси цилиндра, с T = 0 при r = d и dT/dr = 0 при r = 0 [5]. Здесь E_C — выделившаяся энергия в канале проводимости; τ_0 длительность импульса тока в канале. Тогда

$$Q_C = \frac{2\pi dK_{\rm Nb_2O_5}\Delta T_C}{\ln(d/r)}.$$
(8)

Здесь $K_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ [Вт/см · °] — постоянная теплопроводности пятой окиси ниобия. При $K_{\text{Nb}_2\text{O}_5} =$ = 0,04 Вт/см · ° [6] получим увеличение температуры на границе шнура $r \Delta T_C \approx 7400$ °C, что превышает температуру плавления оксида $T_{m\text{Nb}_2\text{O}_5} = 1490$ °C.

Тепловая постоянная времени системы составляет $\tau_T \approx 8 \cdot 10^{-10}$ с. Таким образом, за время разряда емкости достигаются стационарные условия. Время плавления оксида ниобия составило $t_m \approx 10^{-10}$ с. Таким образом, за время формовки канал проводимости и некоторая прилегающая к нему область успевают перейти в расплавленное состояние. Такое повышение температуры способствует протеканию реакций в направлении диссоциации оксида. Далее происходит миграция более легкого элемента (О) к периферии, а более тяжелого (Nb) — к центру. При установлении равновесия из-за обмена кислородом с внешней средой образуется так называемое состояние Соре [7] с областью, обогащенной ниобием, в центре расплава. Возможность установления состояния Соре подтверждается результатами исследования структур методом масс-спектроскопии вторичных ионов [8].

На последней стадии формовки, когда заканчивается разряд емкости, температура нагретой части оксида должна за время $\tau_T \sim 10^{-10}$ с скачком измениться до значения, определяемого тепловыделением за счет протекания тока I_C . Температура в данном случае не превышает 100 °C. Рассчитанное время затвердевания расплава при решении соответствующей задачи Стефана для данной системы $t_S \approx 10^{-11}$ с, т. е. происходит быстрая закалка шнура Nb в матрице оксида. Таким образом, образуется стабильное металлическое низкоомное резистивное состояние оксидной структуры после снятия напряжения.

При переходе из НС (низкоомного состояния, LRS) в BC (высокоомное состояние, HRS) происходит локальное разрушение канала и образуется непроводящий слой из оксида металла в месте его разрыва. Вследствие малого размера канала плотность тока, протекающего через структуры при переключении, велика и составляет $j = 2 \cdot 10^9 \text{ A/см}^2$ (ток I = 6 мА). При таких значениях плотностей тока особую роль при протекании тока в металле играет процесс электродиффузии [9]. Вследствие взаимодействия электронов, движущихся в проводнике с ионами металла (передача импульса от потока электронов ионам), возможна миграция атомов металла в сторону одного из электродов (анода). В месте образования разрыва возникает электрическое поле, которое облегчает диффузию ионов кислорода из объема оксида в область разрыва канала, происходит реакция окисления и образования слоя оксида. Таким образом, осуществляется переход структуры в высокоомное состояние. Другие процессы — высокотемпературное окисление, концентрационная диффузия, термическая миграция — играют незначительную роль вследствие низких температур и медленной скорости их протекания.

Переключение из HRS в LRS является повторением процесса формовки, но проходит в меньшем объеме структуры, а именно в области обрыва металлического шнура. LRS характеризуется частотнонезависимым поведением импеданса, в то время как зависимости для HRS (до и после формовки) проявляют емкостной характер.

Приведенные модели описывают мемристорный эффект в структурах, содержащих области нестехиометрического оксида переходного металла.

Модель "песочных часов"

Объяснение процесса переключения проводящего состояния нитевидного канала в аморфном слое HfO₂ при низких токах может быть выполнено с помощью модели "песочных часов" [10]. Про-



Модель "песочных часов", позволяющая моделировать процесс переключения сопротивления нитевидного канала: *а* — многослойная структура ячейкии; *b* — формирование нитевидной проводящей дорожки и ее сжатие; *с* — получение узкой горловины между двумя резервуарами вакансий

Hourglass model allowing to simulate the resistance switching of the thread-like channel: a - multilayered cell structure; b - formation of thread-like conductive path and its compression; c - obtaining of a narrow neck between the two reservoirs of vacancies

водящие нитевидные дорожки формируются вдоль дефектов оксида, например, вдоль границ зерен поликристаллического HfO₂, плотность дефектов и коэффициент диффузии кислорода которого больше, чем у объемного материала. Дорожки могут быть разрушены или восстановлены за счет миграции кислорода и его вакансий под действием электрического поля и/или локальной диффузии. Модель описывает процессы разрушения и восстановления в результате динамического перемещения вакансий кислорода между двумя резервуарами вакансий, соединенных узкой горловиной, наподобие песка в песочных часах, откуда и название модели (см. рисунок).

Нитевидный проводящий канал рассматривается в модели как область субстехиометрического HfO_x , расположенная между гафниевым электродом и HfO_2 — диэлектриком. Восстановление исходного (непроводящего) канала объясняется установлением баланса между перемещениями вакансий в противоположных направлениях, а процесс образования проводящего канала — как результат несбалансированного перемещения вакансий, зависящего от плотности дефектов. Полученные с помощью модели временные зависимости, зависимости от напряжения и условий формирования токоведущих дорожек 1T1R ReRAM-элементов со структурой TiN/HfO₂/Hf/TiN хорошо согласовывались с экспериментальными результатами.

Моделирование схемы на основе этой аналитической модели позволило получить сведения о поведении ReRAM-схем в больших системах, функционирующих в различных условиях. Предложенная модель позволила объяснить явление нарушения работы памяти при низких значениях тока замедленным ростом проводящих дорожек. Показано, что усталостный отказ схемы вызван локальной релаксацией атомов при формировании дорожек вследствие высокой температуры, вызванной Джоулевой теплотой, выделяемой при переключении. В модель могут быть включены данные о флюктуациях перемещений вакансий, что позволит точно моделировать изменение сопротивления ячейки в состояниях "включено/выключено".

Модели поверхностного типа проводимости

Различие между канальным и поверхностным типами резистивного переключения можно установить при рассмотрении зависимости сопротивления от площади ячейки. Чтобы объяснить механизм для поверхностного резистивного переключения, необходимо разъяснить происхождение сопротивления контакта, которое может быть изменено при применении электрического поля. Учитывая, что ячейка памяти представляет собой конденсаторную структуру, состоящую из диэлектрического или полупроводникового оксида между металлическими электродами, барьер Шоттки является наиболее вероятной причиной наличия сопротивления контакта.

Предложено несколько моделей для описания механизма резистивного переключения на основе поверхностной проводимости, такие как: электрохимическая диффузия кислородных вакансий [11—14], осаждение носителей на ловушки (дырки или электроны) [15—17] и переход Мота, вызванный легируемой примесью на поверхности [18—20].

В случае поверхностного резистивного переключения большое влияние на характеристики переключения оказывают электронные свойства оксида вблизи поверхности [21]. Исследования показали, что полевой дрейф ионов кислородных вакансий около поверхности ведет к резистивному переключению. Например, термическое окисление ячеек памяти, как показано в работе [22], изменяет характеристики резистивного переключения.

Резистивная память типа CeRAM

Компании ARM Holdings и Symetrix, университеты Колорадо и Техаса в настоящее время проводят исследования энергонезависимой памяти CeRAM (correlated electron random access memory). В отличие от ReRAM, CeRAM является резистивной памятью, в которой используются те же оксиды переходных металлов (ТМО), такие как NiO, но при этом полагают, что в CeRAM-памяти наблюдаются квантовые эффекты корреляции позиций электронов, откуда она и получила свое название. В структуре CeRAM выделяется активная область ТМО, которая разделяет два проводящих слоя ТМО, тогда как в ReRAM оксид переходного металла занимает полностью всю область между слоями металла. ТМО имеют неполные атомные оболочки 3d или 4d, которые проходят через переход "металл-изолятор". В случае с NiO достаточно напряжения 0,6 В для записи изолированного состояния и 1,2 В для записи проводящего состояния. При этом не требуются никакие термодинамические фазовые переходы, как в традиционной ReRAM. Скорость переключения ячеек CeRAM-памяти может достигать десятки фемтосекунд, а напряжение питания при чтении составляет всего около 0,1...0,2 В. Состояние памяти остается стабильным даже при нагреве вплоть до 400 °C [10, 23]. В структурах типа TiN/NiO/Pt нитрид титана TiN способен обратимым образом поглощать и высвобождать ионы кислорода (действует как кислородный резервуар), поэтому мемристоры с ТіN-электродом обладают хорошо воспроизводимым эффектом резистивного переключения. Электрод из Pt в данном случае обеспечивает инертную границу с диэлектриком [24].

Тип резистивной памяти CeRAM отличается от традиционной однокристальной электроники, которая опирается на постоянство плотности состояний; это обозначает, что действие присадок не изменяет плотности состояний раствора (т. е. кремния в сегодняшней электронике). Для CeRAM плотность состояний не постоянна, и ее изменения являются ключом к объяснению двух состояний сопротивления при новом подходе.

Одна из уникальных особенностей работы CeRAM — это возможность протекания благодаря туннельному эффекту реакций окисления и вос-

становления (потери и приобретения электрона) на одном узле решетки.

В работе [25] был предложен (не нитевидный) физический механизм образования проводящего и непроводящего состояний в CeRAM. Выражения для ВАХ были получены подстановкой приблизительных решений модели Хаббарда в транспортное уравнение переноса заряженных частиц Мейра-Вингрена. Модель Хаббарда [26], достоинствами которой являются простота и физическая содержательность, является основной моделью для описания фазового перехода "металл-диэлектрик". Эта модель рассматривает два механизма, определяющих поведение электронов. Первый — это туннельный переход электрона с орбитали одного атома на орбиталь другого, так называемый перескок. Электропроводность в кристалле обязана именно этому механизму. Второй, который препятствует электрическому току, — это кулоновское отталкивание электронов, которое называется внутриузловым отталкиванием. В зависимости от внешних условий превалирует либо тот, либо другой механизм, что и обеспечивает переходы из одного состояния в другое.

Заключение

Подробное изучение механизмов для резистивного переключения является актуальной и необходимой задачей для того, чтобы оптимизировать приборные характеристики резистивной энергонезависимой памяти, обеспечить развитие основных принципов надежности и воспроизводимости.

Это обеспечит появление новых функциональных элементов и приведет к пересмотру технической базы во многих областях электроники.

Список литературы

1. **Ярмаркин В. К., Шульман С. Г., Леманов В. В.** Резистивное переключение в тонкопленочных структурах Au/TiO₂/Pt на кремнии // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 10. С. 1767—1775.

2. Пермяков В. В., Москаленко М. А., Ревенко Ю. Ф. и др. Эффект резистивных переключений вблизи границы металл — перовскитный оксид // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. 2008. Вып. 2. С. 197—199.

3. **Pergament A., Stefanovich G., Velichko A.** et al. Novel hypostasis of old materials in oxide electronics: metal oxides resistive random access memory application // Journal of Characterization and Development of Novel Materials. 2012. Vol. 4, N. 2. P. 83–110.

4. **Pinto R.** Filamentary switching and memory action in thin anodic films // Physics letters A., 1971. Vol. 35. P. 155–156.

5. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. Изд. 3: учеб. для вузов. М.: Энергия, 1975. 488 с. 6. **Sputtering** target MOCVD precursor. Catalog 2010. Toshima Manufactoring Co., LTD. Japan, 2010. 14 p.

7. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. Физико-химические свойства окислов: Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

8. Jung K., Kim Y., Hyunsik W. J. et al. Electrically induced conducting nanochannels in an amorphous resistive switching niobium oxide film // Applied physics letters. 2010. Vol. 97. P. 233509-1-233509-3.

9. Морозов К. И. Термодиффузия в дисперсных системах // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. Вып. 5. С. 1721–1726.

10. Гольцова М. Энергонезависимая память сделана из того, сего и еще чего-то: По материалам конференций IEDM 2012 и ISSCC 2013 // Электроника НТБ, 2013. № 2. С. 42—57.

11. **Fujii T., Kawasaki M., Sawa A.** et all. Electrical properties and colossal electroresistance of heteroepitaxial $SrRuO_3/SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ (0,0002 $\ll x \ll 0,02$) Schottky junctions // Phys. Rev. April 2007. Is. 75. P. 165101. Published 2.

12. Suh J. Y., Lopez R., Feldman L. C., and Haglund R. F. Jr. Semiconductors to metal phase transition in the nucleation and grow of VO₂ nanoparticles and thin films // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 1209.

13. Andreev V. N., Kapralova V. M., Klimov V. A. Effect of hydrogenation on the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide thin films // Phys. Solid State. 2007. N 49 (2). P. 2318.

14. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Velichko A. A., Stefanovich L. A. Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 4013–4024.

15. **Cox P. A.** Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties. Oxford: Clarendon. 1992.

16. Rosenberg M. J., Inoue I. H., Sanchez M. J. Strong electron correlation effects in nonvolatile electronic memory devices // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 033510.

17. **Oka T., Nagaosa N.** Interfaces of Correlated Electron Systems: Proposed Mechanism for Colossal Electroresistance // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 95. P. 266403.

18. Sawa A., Fujii T., Kawasaki M., Tokura Y. Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 232112.

19. Gavrilyuk A. I. Photoinjection of hydrogen in solids // Ionics. 1998. Vol. 4. P. 372–382.

20. **Pergament A.** Metal-insulator: the Mott criterion and coherence length // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 3217–3224.

21. Chenevas-Paule A. Induction de la trasittion isolant/metal de VO₂ par substation d'especes chimisorblees pour T \ll T_c // J. de Phys. 1976. Vol. 37. P. 4–76.

22. Demets G. J. F., Anaissi F. J., Toma H. E. Electrochimical properties of assembled polipirrole/ V_2O_5 xerogel films // Electrochim. Acta, 2000. Vol. 46. P. 547.

23. **CeRAM** Memory Gets ARM's Attention. URL: http:// www.eetimes.com/ author.asp?section_id=36&doc_id=1320905

24. Do Y. H., Kwak J. S., Bae Y. C. et al. TiN electrode-induced bipolar resistive switching of TiO_2 thin films // Current Applied Physics. 2010. N 10. P. 71–74.

25. Xue K.-H., Paz de Araujo Carlos A., Celinska J. et al. A non-filamentary model for unipolar switching transition metal oxide // J. Appl. Phys. 2011. N. 109. P. 091602.

26. **Hubbard J.** Electron correlations in narrow energy bands-3, 4 // Proc. Roy. Soc. A. 1963. Vol. 276. P. 238; 1964. Vol. 281. P. 401; 1965. Vol. 285. P. 541.

A. N. Kachemtsev, D. Sc., Head of Department, V. K. Kiselyov, Ph. D., Chief Researcher,

V. K. Smolin, Senior Researcher,

Research Institute of Measuring Systems named after Yu. Ye. Sedakov, Nizhni Novgorod, niiis@niiis.nnov.ru

Resistive Switchings in the Memristor Structures

The article contains a review of the basic approaches to description of the effects of switching in the elements of the resistive nonvolatile memory. Detailed studying of the mechanisms for resistive switching is an important task, necessary for optimization of the instrument characteristics of the resistive non-volatile memory and for development of the main principles of reliability and reproducibility.

Keywords: memristor, ReRAM, CeRAM, resistive switching

Introduction

A variety of physical phenomena is used for an explanation of the resistive switching in the thin-film structures [1]. The following provisions are used to classify the effects of switching:

1. There are unipolar and bipolar mechanisms. The first is characterized by the reason, that the voltage polarities of switching between the low and high resistance are back-opposite. In the second case two the operation set/reset procedures are performed at the same polarity, but with its different value. The preference is given to the bipolar switching of a cell due to the greater resistance to interferences.

2. Some of the effects form several thin conductivity threads, and only some of them are in a conducting state and the other are forming the homogenous areas instead the threads.

The completed studies devoted to the resistive switching in thin-film structures do not give unambiguous explanations of the nature of this phenomenon. An attempt to systematize the models of resistive switching in the memristor structures is given in this paper.

Basic models for description of the resistive switching in the memristor structures

One of the models of the resistive switching is given in [2], in which it is assumed that the active area of the memristor with the size L, where the electromigration processes occur, consists of two one-dimensional sections, space-separated with low ρ_{on} and high ρ_{off} specific electrical resistance. Then, the total resistance of the core is equal to

$$R = \rho_{on}[L - w(t)] + \rho_{off}w(t), \qquad (1)$$

where w(t) — the width of the second area depending on the time *t*. The drift of the oxygen vacancies with the velocity of dw(t)/dt, which is proportional to the electric-field intensity in the second area with a large number of oxygen vacancies, occurs during passage of the current I(t) through the sample

$$dw(t)/dt = \mu_{v}I(t)\rho_{on}F(w(t)), \qquad (2)$$

where μ_v — the mobility of oxygen vacancies, a function F(w(t)), which form is unknown and it takes into account the fact that the drift velocity of vacancies is maximal in the middle of the core and vanishes at the edges.

For a simple case we obtain:

$$dw(t) = \mu_{\nu} \frac{\rho_{on}}{L} I(t); \qquad (3)$$

$$w = \mu_v \frac{\rho_{on}}{L} q(t), \qquad (4)$$

where q(t) — a charge that has passed through the memristor. The expression for the switching indicator ("memristivity") (takin into account $\rho_{on} \ll \rho_{off}$) has the form

$$M = \rho_{off} \left(1 - \frac{\mu_{\nu} \rho_{on}}{L^2} q(t) \right).$$
 (5)

From the formula (5) it follows, that the memristivity depends on the passed total charge, as well as on the mobility of vacancies and the size of the memristor.

The current-voltage characteristic (CVC) of a memristor at applying of a sinusoidal voltage of a certain frequency has a type, similar to a Lissajous pattern with a center at the origin of coordinates. With increasing frequency, this curve degenerates into a straight line.

A model of formation and destruction of the conductive metal channel in the oxide structure [3] is used to explain the mechanism of resistive switching model in the structures. Initially, the structures are in high-resistance state and do not show the resistive switching. As a result of forming, the structure goes into a low-impedance state due to formation of the conductive metal channel in the oxide matrix (the oxides of niobium, tantalum or zirconium were considered).

We assume that the formed channel conductive represents a metallic cord of niobium, tantalum or zirconium. The channel radius can be estimated on the measured values of the structure resistance after forming:

$$a = \sqrt{\frac{\rho l}{\pi R}},\tag{6}$$

where R — a resistance, l — a channel length, ρ — specific electrical resistance. We assume, that the channel length is equal to the thickness of the obtained films, and the channel consists of pure metal and its radius is in the range of 10...20 nm. It closely corresponds to the existing data [4] on the estimations of the channel cross section.

The conductance channel becomes the dominant site for a current and becomes heated by Joule heat. The power density P_{DC} of the direct heating by the flowing current is

$$P_{DC} = \frac{I_C V_C}{v},\tag{7}$$

where v - a volume of the domain (formed conductance channel); I_C , $V_C - a$ current and a voltage on the structure.

To estimate the spatial-temporal distribution of temperature, we assume that the heat conductivity is limited by a conductive cylinder. The temperature can be estimated using the heat-transfer equation in cylindrical coordinates with a line source of heat $Q_C = E_C/\tau_0$ — along the axis of the cylinder, with T = 0, r = d and dT/dr = 0 at r = 0 [5]. E_C – a released energy in the conductivity channel, and τ_0 – the duration of the current pulse in it. Then

$$Q_{C} = \frac{2\pi dK_{\rm Nb_{2}O_{5}} \Delta T_{C}}{\ln(d/r)},$$
(8)

where $K_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ [W/cm \cdot °] — the thermal conductivity constant of niobium oxide. At $K_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 0,04$ W/cm \cdot ° [6], we obtain the temperature increase on the cable border r $\Delta T_C \approx 7400$ °C, which is higher than the melting point of the oxide $T_{m\text{Nb}_2\text{O}_5} = 1490$ °C.

The thermal time constant of the system is $\tau_T \approx 8 \cdot 10^{-10}$ s. The steady conditions becomes reached during the discharge of a capacity. Melting time of niobium oxide is $t_m \approx 10^{-10}$ s. Thus, the conductance channel and some of the adjacent area during the molding have time to go into a molten state. This temperature increase promotes the reaction of the oxide dissociation. Further there is a migration of the light element (O) to a periphery, while the heavier (Nb) — to the center. At the equilibrium, the *Cope* [7] state [7] with the niobium-rich area in the center of the melt becomes formed due to the oxygen exchange with the environment. The possibility of establishing of the state *Cope* is confirmed by studies of the structures by mass spectroscopy of secondary ions [8].

At the last stage of molding, when the capacitive discharge occurs, the temperature of the heated part of the oxide should to change abruptly for time $\tau_T \sim 10^{-10}$ s to a value determined by the heat emission due to flow of the current I_C . The temperature does not exceed 100 °C. The calculated time of solidification of the melt in the solution of the Stefan problem for the system is $t_S \approx 10^{-11}$, i.e. there is a rapid hardening of the Nb cord in the oxide matrix. Thus, a stable low-resistance metal resistive state of the oxide structure occurs after stress removal of a voltage.

A local destruction of the channel occurs in the transition from the low-resistance state (LRS) into the high-resistance state (HRS), and the non-conductive layer of a metal oxide at the break site becomes formed. Due to the small size of the channel, the current density through the structures at switching is large and amounts $j = 2 \cdot 10^9$ A/cm² (current I = 6 mA). Under these current densities, the electrodiffusion process plays a special role in a current flow in the metal [9]. Due to the interaction of electrons in a conductor with metal ions (the flow of electrons transfer impulse to the ions), the metal atoms may migrate towards the anode. An electric field occurs in the rupture site, which facilitates the diffusion of oxygen ions from the oxide capacity into the channel rupture site. An oxide layer becomes formed and oxidized. Thus, a structure transition into the high resistance state becomes performed. Other processes play a minor role (high-temperature oxidation, concentration diffusion, thermal migration), due to the low temperatures and the slow speed of their behavior.

Switching from the HRS into the LRS is a repetition of molding, but extends in a lesser volume of the structure, namely in the metal cord breakage area. The LRS is characterized by allpass impedance behavior, but the HRS behavior (before and after molding) display capacitive character.

The given models describe the memristor effect in the structures, containing the regions of a nonstoichiometric oxide of a transition metal.

Hourglass model

The explanation of switching of the conducting state of the thread-like channel in the amorphous layer of HfO_2 at low currents can be performed using the hourglass model [10]. The conductive thread-like paths becomes formed along the oxide defects, for example, along the grain boundaries of polycrystalline HfO_2 , the defects density and the coefficient of oxygen diffusion are greater than that of the bulk material. The paths may be recovered or destroyed due to the migration of oxygen and its vacancies under the influence of an electric field and/or the local diffusion. The model describes the destruction and recovery as a result of the dynamic movement of oxygen vacancies between the two tanks, connected by a narrow neck, like the sand in the hourglass, where the name of the model (see fig.).

The thread-like conducting channel is regarded as a region of substoichiometric HfO_x , located between the hafnium electrode and the HfO_2 -dielectric. Restoring of the original (non-conductive) channel is caused by the balance between the vacancies displacement in opposite directions, and formation of the conductive channel — as a result of the unbalanced vacancies displacement, depending on the density of defects. The resulting time dependences, dependences on a voltage and conditions of formation of conducting paths of 1T1R ReRAM-elements with the structure TiN/HfO₂/Hf/TiN are in good agreement with the experiment.

The simulation of a circuit based on this analytical model allowed to obtain information about the behavior of ReRAMcircuits in large-scale systems that operate in different environments. The proposed model explains the phenomenon of violations of the memory at low currents by slow growth of the conductive paths. It is shown that the circuit fatigue failure is caused by local relaxation of the atoms in formation of the paths under the influence of high temperature caused by Joule heat, released at the switching. The model can include the data on fluctuations of movements of the vacancies that will allow to accurately simulate the change in the resistance of the cell in the "on/off states.

Models of surface conductivity type

The difference between the channel and the surface types of the resistive switching can be found when considering the dependence of the resistance to the cell's area. To explain the mechanism for a surface resistive switching, it is necessary to clarify the origin of the contact resistance, which can be changed, while applying an electric field. Taking into account that the memory cell represents a capacitor structure, which comprises a dielectric or semiconductor oxide between the metal electrodes, a Schottky barrier is the most likely reason of presence of the contact resistance.

Several models for description of the resistive switching mechanism based on surface conductivity are offered, such as electro-chemical diffusion of oxygen vacancies [11-14], the carriers' deposition on the traps (holes or electrons) [15-17] and Mott transition, caused by alloyed impurity on the surface [18-20].

The electronic properties of the oxide near the surface impacts great influence on the switching characteristics in the case of the surface of resistive switching [21]. The studies have shown that the field drift of ions of the oxygen vacancies near the surface leads to the resistive switching. For example, the thermal oxidation of memory cells, as shown in [22], changes the resistive switching characteristics.

Resistive memory of CeRAM-type

Companies ARM Holdings and Symetrix, the Universities of Colorado and Texas are currently conducting a study of non-volatile memory CeRAM (correlated electron random access memory). Unlike to ReRAM, CeRAM is a resistive memory which uses the same transition metal oxides (TMO), such as NiO, but it is believed that the quantum effects of electrons' positions correlation are observed in CeRAMmemory, from where it got its name. The active TMO region is allocated in the structure of CeRAM, which separates two conducting TMO layers, while the oxide of a transition metal in ReRAM completely covers the entire area between the metal layers. TMO have an incomplete atomic shells 3d or 4d, which pass through the "metal-insulator" border. In the case of NiO, the voltage of 0,6 V is enough for writing of an isolated state and 1,2 V for writing of a conductive state. It does not require any thermodynamic phase transitions, as in traditional ReRAM. The switching speed of the CeRAM-memory cells can reach tens of femtoseconds, and the reading voltage is only about 0,1...0,2 V. The memory remains stable even when heated up to 400 °C [10, 23]. The titanium nitride TiN in the structures such as TiN/NiO/Pt is capable of reversibly absorb and release the oxygen ions (acts as an oxygen tank), so the memristors with TiN electrode have well-reproducible effect of the resistive switching. The electrode of Pt in this case provides a border with inert dielectric [24].

The resistive memory of CeRAM-type differs from the traditional single-chip electronics, which relies on the constancy of the states' densities; this indicates that the effect of the additives does not change the state density of the solution (i.e., silicon in the today's electronics). For CeRAM, the density of states is not constant, and its changes are the key for explanation of the two states of resistance at a new approach.

One of the unique features of CeRAM's work is the ability of oxidation and reduction reactions to flow due to the tunnel effect (electrons' losses and gains) on one point of lattice.

The physical mechanism of conducting and non-conducting states in CeRAM has been proposed (not thread-like) in [25]. The expressions for CVC were obtained by substituting the approximate solutions of the Hubbard model in the transport equation of charged particles transfer of Meir-Wingren. The Hubbard model [26], which advantages are the simplicity and physical meaning, is the basic model for description of the phase transition "metal-dielectric". This model considers two mechanisms that determine the behavior of electrons. The first is a tunnel transition of an electron from the orbital of one atom to the orbital of another, so-called tunneling jump. The conductivity in a crystal owes this mechanism. The second, which blocks the electrical current, is the Coulomb repulsion of electrons, which is called intranodal repulsion. Either one or the other mechanism is prevailing depending on the ambient conditions, that provides transitions from one state to another.

Conclusion

A detailed study of the mechanisms for the resistive switching is an urgent and necessary task in order to optimize the instrumental characteristics of the resistive nonvolatile memory, to ensure the development of the basic principles of reliability and reproducibility.

This will ensure the emergence of new functional elements, and will lead to a revision of the technical base in many areas of the electronics.

References

1. **Yarmarkin V. K., Shul'man S. G., Lemanov V. V.** Rezistivnoe pereklyuchenie v tonkoplenochnyh strukturah Au/TiO₂/Pt na kremnii. *Fizika tverdogo tela*, 2008, vol. 50, vyp. 10, pp. 1767–1775.

2. **Permyakov V. V., Moskalenko M. A., Revenko Yu. F.** i dr. 'Effekt rezistivnyh pereklyuchenij vblizi granicy metall — perovskitnyj oksid. *Visnik Donec'kogo nacional'nogo universitetu*. Ser. A: Prirodnichi nauki. 2008, vip. 2, pp. 197—199.

3. **Pergament A., Stefanovich G., Velichko A.** et al. Novel hypostasis of old materials in oxide electronics: metal oxides resistive random access memory application. *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. 2012, vol. 4, no. 2, pp. 83–110.

4. **Pinto R.** Filamentary switching and memory action in thin anodic films. *Physics letters A*. 1971, vol. 35, pp. 155–156.

5. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. Teploperedacha Izd. 3: ucheb. dlya vuzov. M.: Energiya, 1975. 488 p.

6. **Sputtering** *target MOCVD precursor*. Catalog 2010. Toshima Manufactoring Co., LTD. Japan. 2010, pp. 14.

7. Samsonov G. V., Borisova A. L., Zhidkova T. G. i dr. *Fiziko-himicheskie svojstva okisloy*: Spravochnik. M.: Metallurgiya, 1978. 472 p.

8. Jung K., Kim Y., Hyunsik W. J. et al. Electrically induced conducting nanochannels in an amorphous resistive switching niobium oxide film. *Applied physics letters*. 2010, vol. 97. pp. 233509-1–233509-3.

9. Morozov K. I. Termodiffuziya v dispersnyh sistemah. *Zh'ETF*. 1999, vol. 115, vip. 5, pp. 1721–1726.

10. **Gol'cova M.** 'Energonezavisimaya pamyat' sdelana iz togo, sego i esche chego-to: Po materialam konferencij IEDM 2012 i ISSCC 2013. *'Elektronika NTB.* 2013, no. 2, pp. 42–57.

11. Fujii T., Kawasaki M., Sawa A. et all. Electrical properties and colossal electroresistance of heteroepitaxial SrRuO₃/SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (0,0002 $\ll x \ll 0,02$) Schottky junctions. *Phys. Rev.* 2007. B 75, 165101 — Published 2 April.

12. Suh J. Y., Lopez R., Feldman L. C., and Haglund R. F. Jr. Semiconductors to metal phase transition in the nucleation and grow of VO_2 nanoparticles and thin films. *J. Appl. Phys.* 2004, vol. 96. P. 1209.

13. Andreev V. N., Kapralova V. M., Klimov V. A. Effect of hydrogenation on the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide thin films. *Phys. Solid State.* 2007, no. 49 (2), pp. 2318.

14. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Velichko A. A., Stefanovich L. A. Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, vol. 16, pp. 4013–4024.

15. Cox P. A. Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties (Oxford: Clarendon). 1992.

16. Rosenberg M. J., Inoue I. H., Sanchez M. J. Strong electron correlation effects in nonvolatile electronic memory devices. *Appl. Phys. Lett.* 2006, vol. 88, pp. 033510.

17. Oka T., Nagaosa N. Interfaces of Correlated Electron Systems: Proposed Mechanism for Colossal Electroresistance. *Phys. Rev. Lett.* 2006, vol. 95, pp. 266403.

18. Sawa A., Fujii T., Kawasaki M., Tokura Y. Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers. *Appl. Phys. Lett.* 2006, vol. 88, pp. 232112.

19. Gavrilyuk A. I. Photoinjection of hydrogen in solids. *Ionics.* 1998, vol. 4, pp. 372–382.

20. Pergament A. Metal-insulator: the Mott criterion and coherence length. J. Phys.: Condens. Matter. 2003, vol. 15, pp. 3217–3224.

21. **Chenevas-Paule A.** Induction de la trasittion isolant/metal de VO₂ par substation d'especes chimisorblees pour T \ll T_c. *J. de Phys.* 1976, vol. 37, pp. 4–76.

22. Demets G. J. F., Anaissi F. J., Toma H. E. Electrochimical properties of assembled polipirrole / V_2O_5 xerogel films. *Electrohim. Acta* 2000, vol. 46, pp. 547.

23. **CeRAM** *Memory Gets ARM's Attention*. URL: http://www. eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1320905

24. Do Y. H., Kwak J. S., Bae Y. C. et al. TiN electrode-induced bipolar resistive switching of TiO₂ thin films. *Current Applied Physics 10* (2010), pp. 71–74.

25. Xue K.-H., Paz de Araujo Carlos A., Celinska J. et al. A non-filamentary model for unipolar switching transition metal oxide. *J. Appl. Phys.* 2011, no. 109, pp. 091602.

26. **Hubbard J.** Electron correlations in narrow energy bands-3, 4. *Proc. Roy. Soc. A*, 1963, vol. 276, pp. 238; 1964, vol. 281, pp. 401; 1965, vol. 285, pp. 541.

УДК 621.3.049.776

В. Д. Садков, канд. техн. наук, доц., А. В. Лопаткин, канд. техн. наук, доц. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева" (НГТУ), ktpp@nntu.nnov.ru

СОПРОТИВЛЕНИЕ НИЗКООМНОГО ПЛЕНОЧНОГО РЕЗИСТОРА

Потупила в редакцию 24.02.2015

Построена аналитическая модель прямоугольного низкоомного пленочного резистора при произвольном отношении удельных поверхностных сопротивлений резистивной и проводящей пленок и произвольном расположении контактов подключения по длине электродов. Исследованы частотные свойства рассмотренного резистора.

Ключевые слова: сопротивление низкоомного пленочного резистора, контактное сопротивление, схема замещения пленочного резистора

Введение

Низкоомные пленочные резисторы с высокой температурной и временной стабильностью, низким уровнем шумов, высокими частотно-мощностными характеристиками и малой погрешностью воспроизведения номинала широко используют в качестве датчиков тока в схемах стабилизации, контроля, тепловой и токовой защиты, отслеживания энергопотребления, времени работы и т. п. [1—3]. Разработка таких резисторов, выполняемых на подложке в рамках тонкопленочной или толстопленочной технологий, требует тщательного учета контактных сопротивлений [4].

Под контактным сопротивлением понимается сопротивление между точками входа тока в электрод контакта и выхода из него. Оно включает в себя сопротивление собственно электрода контакта и дополнительное сопротивление области перехода тока из проводящей пленки в резистивную и наоборот. Последнее обусловлено резкой неравномерностью тока вблизи области перехода как по длине, так и по толщине указанных пленок и, как показано в работе [4], вычисляется в работе [3] с неприемлемой для практики погрешностью.

В самой работе [4] как сопротивление электродов, так и переходное контактное сопротивление можно вычислить по простейшим формулам без учета реальной структуры поля потенциалов и токов.

Методика расчета

В настоящей работе построена аналитическая модель прямоугольного низкоомного резистора при произвольном расположении контактов подключения по длине электродов. Выявлены условия, при которых граница раздела проводящей и резистивной пленок может считаться эквипотенциальной. Для этого случая предложена расчетная методика, использующая аппарат теории аналитических функций. Проведен анализ частотных свойств низкоомных резисторов, необходимый для работы в импульсных устройствах [5].

Простейшие структуры низкоомных пленочных резисторов (ρ_p , ρ_{Π} — удельные поверхностные со-



Рис. 1. Структура низкоомных пленочных резисторов с контактами подключения, расположенными произвольно по длине (а) и краям электродов (b): 1 и 2 — резистивная и проводящая (электрод) пленки; 3 — контакты подключения

Fig. 1. Structure of the low-resistance film resistors with the contacts of connection located along the length (a) and edges of the electrodes (b): 1 and 2 — resistive and conducting (electrode] films; 3 — connection contacts

противления резистивной и проводящей пленок соответственно, $\Omega = \rho_p / \rho_{\Pi}$) приведены на рис. 1.

Методом конечных элементов проведены расчеты сопротивления R резисторов вида, показанного на рис. 1, (*b*, *e*, *a* — длина и ширина резистивной пленки, ширина электродов соответственно) для широкого диапазона отношений параметров ($3 \le b/a \le 30$, $1 \le e/a \le 5$, $30 \le \Omega \le 5000$) при расположении контактных площадок по центру (рис. 1, *a*), в крайних положениях с одной стороны (верхний и нижний контакты подключения оба в крайнем правом или левом положении) и с противоположных сторон (верхний контакт подключения в крайнем правом положении, нижний контакт в крайнем левом или крайнем правом).

Выяснено, что даже при достаточно большом отношении удельных поверхностных сопротивлений резистивной и проводящей пленок ($\Omega \approx 700$) граница пленок может быть не эквипотенциальной по ее длине (рис. 2, b/a = 15, e/a = 1,5), а структура поля потенциалов в резистивной пленке — двумерной (рис. 3). Это не позволяет раздельно

рассматривать области и сопротивления электродов $R_{\rm p}$ и резистивной пленки $R_{\rm p}$.

Если при построении инженерной методики вычислять сопротивление резистивной пленки по стандартной формуле

$$R_{\rm p} = \rho_{\rm p} e/b, \qquad (1)$$

что делают все авторы [1-4], то сопротивление контактов будет

$$R_{\rm K} = R - R_{\rm p} = 2(R_{\rm p} + R_{\rm KII}).$$
 (2)

Результаты расчетов (сопротивление контактов подключения $R_{\rm KII}$, равное $2\rho_{\rm II}$, исключено), а также расчетов в соответствии с [4] для резистора (см. рис. 1, *a*, e/a = 1,5) с контактами по рис. 3, *b* в зависимости от b/a и Ω приведены на рис. 4. Для резисторов, показанных на рис. 1, *б* и рис. 1, *a*, с другим положением контактов характер зависимостей аналогичен. Для общности результатов сопротивление проводящей пленки $\rho_{\rm II}$ принято равным 1 Ом/ \Box (значения R_3 и R_p для заданного Ω и конкретного $\rho_{\rm II}$ уменьшаются во столько раз, во сколько $\rho_{\rm II}$ меньше 1 Ом/ \Box).

Увеличение сопротивления электродов в структуре рис. 1, *a* при перемещении контактов подключения от центра в крайние положения (в одну сторону, в противоположные стороны) не превышает 3,5 раз. Структура рис. 1, *б* имеет по сравнению со структурой рис. 1, *a* (контакты с противоположных сторон) примерно на 10 % большее контактное сопротивление.

Сопротивление электрода R_3 , зависящее от Ω , *b/a*, *e/a* и структуры легко представимо в аналитическом виде с погрешностью менее 3 %:

$$R_{\mathfrak{H}} = kb/a + C; \tag{3}$$

$$k = k_e \ln\Omega + c_e; \quad C = m_e \ln\Omega + n_e, \tag{4}$$

где величины k_e , c_e , m_e и n_e для структур рис. 1, δ , рис. 1, a с контактными площадками по центру, с одной стороны и с противоположных сторон вычисляются, соответственно, следующим образом (результаты для любого промежуточного положения контактных площадок при данных Ω , b/a, e/a с погрешностью менее 10 % получаем линейной аппроксимацией ниже приведенных зависимостей):

$$k_e = -0,001 \ln(e/a) + 0,008;$$

$$c_e = 0,011 \ln(e/a) + 0,27;$$

$$m_e = 0,013 \ln(e/a) - 0,047;$$

$$n_e = -0,104 \ln(e/a) + 0,442;$$





Fig. 2. Distribution of the potential along the border of the conducting and resistive layers in dependence on Ω for the structures fig. 1: a — position of the connection contacts in fig. 1, b; b — on the opposite sides; c — in the center; d — on one side in fig. 1, a: $\Omega = 30$ (1); 100 (2); 250 (3); 750 (4); 1500 (5); 5000 (6)







Рис. 4. Зависимость сопротивления контакта резистора рис. 1, *a* от *b/a* при положении контактов подключения с противоположных сторон (по рис. 3, *b*) и $\Omega = 30$ (*I*); 100 (*2*); 250 (*3*); 750 (*4*); 1500 (*5*); 5000 (*6*) и по расчетам работы [4] (7)

Fig. 4. Dependence of the contact resistance of the resistor fig. 1, a on b/a with position of the contacts of connection on the opposite sides (fig. 3, b) and $\Omega = 30$ (1); 100 (2); 250 (3); 750 (4); 1500 (5); 5000 (6) and in [4] (7)

$$\begin{split} k_e &= -0,002\ln(e/a) + 0,007;\\ c_e &= 0,02\ln(e/a) + 0,02;\\ m_e &= 0,011\ln(e/a) - 0,041;\\ n_e &= -0,128\ln(e/a) + 0,563;\\ k_e &= -0,013\ln(e/a) + 0,047;\\ c_e &= 0,113\ln(e/a) - 0,063;\\ m_e &= 0,052\ln(e/a) - 0,251;\\ n_e &= -0,515\ln(e/a) + 1,867;\\ k_e &= -0,001\ln(e/a) + 0,007;\\ c_e &= 0,012\ln(e/a) + 0,262;\\ m_e &= 0,012\ln(e/a) - 0,052;\\ n_e &= -0,114\ln(e/a) + 0,181. \end{split}$$

К полученному значению R_3 необходимо добавить еще переходное контактное сопротивление $R_{\rm kn}$, обусловленное неравномерностью тока по толщине пленок в области их контакта [6], которое определяется [7] следующим образом:

$$R_{\rm KII} = \frac{2\ln 2}{\pi b} \left(\rho_{\rm p} \Delta_{\rm p} + \rho_{\rm II} \Delta_{\rm II}\right) \approx 0.5 \frac{\rho_{\rm p} \Delta_{\rm p} + \rho_{\rm II} \Delta_{\rm II}}{b}, \quad (5)$$

где $\Delta_{\rm p}, \Delta_{\rm n}$ — толщина резистивной и проводящей пленок соответственно; b — их ширина.

Окончательно сопротивление R низкоомного резистора (см. рис. 1) с двумя контактами определится по формулам (1)—(4):

$$R = R_{\rm p} + 2(R_{\rm p} + R_{\rm KII}).$$
(6)

Работа мощных низкоомных резисторов связана с протеканием через них достаточно больших токов, что требует использования в качестве электродов проводящих пленок толщиной 50 мкм и более [1, 3, 5]. При этом отношение удельных поверхностных сопротивлений резистивной и проводящей пленок Ω существенно превышает 10^3 , граница пленок становится практически эквипотенциальной, что позволяет отдельно рассматривать сопротивления контактов $R_{\rm K}$ и резистивной пленки $R_{\rm p}$.

Соотношения, связывающие параметры b/a, e/aи Ω , при выполнении которых граница с погрешностью менее 2 % может считаться эквипотенциальной, для структур, приведенных на рис. 3, имеют следующий вид:

$$b/a = \begin{cases} 0,21(e/a)^{0,52}\Omega^{0,5} - \text{для рис. 3, } a, \\ 0,72(e/a)^{-0,12}\Omega^{0,5} - \text{для рис. 3, } b, \\ 0,36(e/a)^{0,45}\Omega^{0,45} - \text{для рис. 3, } c, \\ 0,36(e/a)^{0,5}\Omega^{0,44} - \text{для рис. 3, } d. \end{cases}$$

В этом случае расчет легко провести методом конформных отображений [8].

Для вычисления сопротивления электрода резистора рис. 1, *а* отобразим внутренность прямоугольника на рис. 5, *а* (где *а* и *b* — ширина и длина



Рис. 5. Отображение прямоугольной структуры в плоскости Z(a) на верхнюю полуплоскость W(b)Fig. 5. Display of the rectangular structure in plane Z(a) on top halfplane W(b)

электрода; c — ширина контакта подключения, в общем случае отличная от величины a; d — расстояние контакта подключения от края электрода) в плоскости Z на верхнюю полуплоскость W (рис. 5, b) с помощью функции

$$w = sn\left(\frac{z}{a/2}K, k\right),\tag{7}$$

где величины K и k находят из условия K'/K = b/(a/2).

Тогда
$$\alpha = 1/dn \left(\frac{d}{a/2}K, k\right), \beta = 1/dn \left(\frac{d+c}{a/2}K, k\right).$$

При $b/(a/2) \gg 1$

$$\alpha = ch(\pi d/a), \quad \beta = ch[\pi (d+c)/a]$$
(8)

И

$$R_{\mathfrak{H}} = \rho_{\Pi} K(\alpha/\beta) / K'(\alpha/\beta). \tag{9}$$

Здесь использованы обозначения, принятые в теории эллиптических функций и полных эллиптических интегралов 1-го рода [8].

При симметричном положении контактной площадки d = b - c/2, для ее положения на краю d = 0.

Вычисление сопротивления R_3 структуры рис. 1, *b* проводится аналогичным образом и при $b/(a/2) \gg 1$ получаем

$$R_{\rm g} = \rho_{\rm II} K [\text{th}(\pi c/2a)] / K' [\text{th}(\pi c/2a)].$$
(10)

Искомое сопротивление резистора *R* вычисляем по формуле (6), $R_{\rm p}$ — по (1), $R_{\rm K\Pi}$ — по (5). Величину $R_{\rm 3}$ вычисляем по формулам (3), (4). При $\Omega > 10^3$ для структуры рис. 1, *a* $R_{\rm 3}$ можно определять по формулам (8), (9), а для структуры рис. 1, *b* — по (10).

Эквивалентная схема замещения низкоомного резистора может быть представлена в виде параллельного соединения емкости C и последовательно соединенных сопротивления R и индуктивности $L = 2L_1 + L_B$, где L_1 — индуктивность одного электрода; L_B — взаимная индуктивность [9]:

$$L_{1} = \frac{\mu_{0}b}{2\pi} \left(\ln \frac{b}{a+t} + 1,193 + 0,2235 \frac{a+t}{b} \right);$$
$$L_{B} = \frac{\mu_{0}b}{2\pi} \times \left[\ln \frac{2b}{e+a} - 1 + \frac{e+a}{b} - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{e}{a} \right)^{2} + \frac{1}{12(1+a/e)^{2}} \right],$$

где *t* — толщина проводящей пленки.



Рис. 6. Гребенчатая (встречно-штыревая) структура, составленная из резисторов рис. 1, *b*

Fig. 6. Comb-shaped (interdigital) structure made of resistors fig. 1, b



Рис.7. Зависимость нормированного импеданса гребенчатого резистора с размерами $2 \times 1,25 \times 0,5$ мм из 20 резисторов рис. 1, *b* (a = e = 0,02 мм, b = 1,12 мм) с сопротивлениями 0,05 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 1 (4) и 2 (5) Ом

Fig. 7. Dependence of the normalized impedance of the comb-shaped resistor with the size of $2 \times 1,25 \times 0,5$ mm from 20 resistors fig. 1, b (a = e = 0,02 mm, b = 1,12 mm) with resistances of 0,05 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 1 (4) and 2 (5) Ohm

Емкость системы двух электродов на подложке толщиной d и диэлектрической проницаемостью є находим методом конформных отображений [8]:

$$C = \varepsilon K(m)]/K'(m),$$

$$m = \operatorname{th}(\pi e/4d)/\operatorname{th}[\pi(e+2a)/4d].$$

Для нормированной на сопротивление *R* частотной зависимости импеданса резистора получаем

$$z/R = \left| \frac{1 + j2\pi fL/R}{1 + j2\pi fRC - (2\pi f)^2 LC} \right|$$

Параллельным соединением резисторов вида рис. 1, *b* (штриховые линии разделяют отдельные

резисторы) можно создать гребенчатые (встречноштыревые) структуры (рис. 6), обеспечивающие еще меньшие сопротивления [5]. Отметим, что одинаковое распределение тока по всем резисторам обеспечивается только при ширине крайних электродов в 2 раза меньшей ширины электродов внутри гребенчатой структуры.

Результаты моделирования такой структуры с размерами $2 \times 1,25$ мм из 20 резисторов рис. 1, *b* (a = e = 0,02 мм, b = 1,12 мм) с удельными сопротивлениями резистивной пленки 2,5 (кривая 1), 10 (кривая 2), 20 (кривая 3), 50 (кривая 4), 100 (кривая 5) Ом/ \Box на поликоровой подложке толщиной 0,5 мм (значения сопротивлений соответственно 0,05; 0,2; 0,4; 1 и 2 Ом) приведены на рис. 7 и позволяют по допустимому изменению значения нормированного импеданса оценить частотный диапазон использования таких резисторов.

Заключение

Построена математическая модель низкоомного прямоугольного пленочного резистора при произвольном отношении удельных поверхностных сопротивлений резистивной и проводящей пленок и произвольном расположении контактов подключения по длине электродов. В модели учтены не только сопротивления электродов, но и переходные сопротивления, обусловленные неравномерностью тока по длине и толщине пленок в области их контакта.

Выявлены условия эквипотенциальности границы проводящей и резистивной пленок, при выполнении которых сопротивления электродов и резистивной пленки можно строго рассматривать отдельно. Построена схема замещения и исследованы частотные свойства рассмотренных резисторов, широко используемых в качестве датчиков тока.

Список литературы

1. Седаков А. Ю., Смолин В. К. Тонкопленочные элементы в микроэлектронике: основы проектирования и изготовления. М.: Радиотехника, 2011. 168 с.

2. **Лугин А. Н.** Конструкторско-технологические основы проектирования тонкопленочных прецизионных резисторов. Пенза: ИИЦ ПензГУ, 2008. 288 с.

3. Гельмутдинов А. Х., Ермолаев Ю. П. Модели оценки сопротивления пленочных контактов и резисторов с распределенными параметрами. Казань: Новое знание, 2005. 76 с.

4. Спирин В. Г. Сопротивление электродов тонкопленочного резистора // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 7. С. 19—24.

5. Колпаков А. Измерение тока в мощных импульсных преобразовательных устройствах // Электронные компоненты. 2004. № 2. С. 77–83.

6. **Лугин А. Н.** Наноразмерные эффекты в тонкопленочном контакте // Петербургский журнал электроники. 2012. № 1. С. 41-45.

7. Садков В. Д., Еремеев Ю. В., Якимов Д. Ю. Методика расчета сопротивления прецизионного пленочного гантельного резистора // Известия вузов. Электроника. 2011. № 3. С. 44—49.

8. **Ямпурин Н. П., Широков Л. В., Садков В. Д.** Современные вопросы радиоэлектроники с позиций теории конформных отображений. Арзамас: АГПИ, 2014. 209 с.

9. Данилин В. Н., Кушниренко А. И., Петров Г. В. Аналоговые полупроводниковые интегральные схемы СВЧ. М.: Радио и связь, 1985. 216 с.

V. D. Sadkov, Ph. D., Associate Professor, **A. V. Lopatkin**, Ph. D., Associate Professor, Institute of Radio Electronics and Information Technologies of Nizhny Novgorod State Technical University, ktpp@nntu.nnov.ru

Resistance of Low-Resistance Film Resistor

Analytical model of a rectangular low-resistance film resistor was constructed for an arbitrary correlation of the specific surface resistance of the resistive and conducting films and arbitrary arrangement of the connection contacts along the length of the electrodes. The frequency characteristics of the considered resistor were investigated.

Keywords: resistance of a low-impedance film resistor, contact resistance, equivalent circuit of the film resistor

Introduction

Low-resistance film resistors with high temperature and time stability, low noise level, high frequency-power characteristics and small reproduction error are widely used in the current sensors, in the circuits for stabilization, control, thermal and current protection, tracing of energy consumption and operating time [1-3]. Their development for the substrates in the thin- or thick-film technologies demands a careful account of the contact resistances [4].

A contact resistance is understood as the resistance between the points of current input in a contact electrode and output from it. It includes resistance of the proper contact electrode and additional resistance of the area of transition of current from the conducting film into the resistive one and back. The latter is determined by non-uniformity of the current near the transition area by the length and thickness of the specified films in [4] and is calculated [3] with an unacceptable error.

In [4] it is demonstrated, that the resistance of the electrodes and the transitive contact resistance can be calculated without account of the real structure of the field of the potentials and currents.

Calculation methods

The work presents an analytical model of a rectangular low-resistance resistor with an arbitrary arrangement of contacts of connection along the length of the electrodes. It determines the conditions, at which the border between the conducting and resistive films is considered equipotential. It also offers a technique using the device of the theory of analytical functions and presents an analysis of the frequency properties of the low-resistance resistors, necessary for work in the pulse devices [5]. By the method of the final elements the resistances R of resistors of the kind (fig. 1) (b and e, a - alength and width of the resistive film, width of electrodes) were calculated for a wide range of relations of parametres $(3 \le b/a \le 30, 1 \le e/a \le 5, 30 \le \Omega \le 5000)$ for arrangement of the contact platforms in the centre (fig. 1, a), in the extreme positions on one side (the top and bottom contacts of connections are both in the extreme right or left position) and on the opposite sides (the top contact of connection is in the extreme right position, the bottom contact is in the extreme left or extreme right).

The elementary structures of the low-resistance film resistors (ρ_p , ρ_{Π} – specific surface resistances of the resistive and conducting films, $\Omega = \rho_p / \rho_{\Pi}$) are presented in fig. 1.

It was discovered, that in case of a big enough relation of the specific surface resistances of the resistive and conducting films ($\Omega \approx 700$) their border can be not equipotential by its length (fig. 2, b/a = 15, e/a = 1,5), and the field structure of the potentials in the resistive film — two-dimensional (fig. 3). This does not allow us to consider separately the areas and resistances of electrodes R_9 and resistive film R_p .

If during construction of an engineering technique we calculate the resistance of the resistive film according to the standard formula [1-4]

$$R_p = \rho_p e/b, \tag{1}$$

the resistance of contacts will be

$$R_{\rm K} = R - R_p = 2(R_{\rm P} + R_{\rm KII}).$$
(2)

Calculations (resistance of the contacts of connection $R_{\rm KII}$, equal to $2\rho_{\rm II}$, is excluded), and also calculations according to [4] for the resistor (see fig. 1, *a*, *e/a* = 1,5) with contacts in fig. 3, *b* depending on *b/a* and Ω are presented in fig. 4. For resistors (fig. 1, *a*, *b*) with other positions of contacts the character of the dependences is similar. For the generality of the results the resistance of the conducting film $\rho_{\rm II}$ is accepted as equal to 1 Ohm/ \Box ($R_{\rm 2}$ and R_p for the set Ω and concrete $\rho_{\rm II}$ decrease in so many times, in how $\rho_{\rm II}$ is less than 1 Ohm/ \Box).

The increase in resistance of the electrodes in the structure (fig. 1, a) during movement of contacts of connection from the centre to the extreme positions (to one or to opposite sides) does not exceed 3,5 times. The structure (fig. 1, b) has contact resistance by approximately 10 % higher in comparison with (fig. 1, a) (contacts on the opposite sides).

The resistance of electrode R_3 depending on Ω , b/a, e/a and the structure can be presented easily in an analytical form with an error less than 3 %:

$$R_{2} = kb/a + C; \tag{3}$$

$$k = k_e \ln\Omega + c_e; \quad C = m_e \ln\Omega + n_e, \tag{4}$$

wher values k_e , c_e , m_e and n_e for the structures fig. 1, *b*, fig. 1, *a* with the contact platforms in the center, on one side and on the opposite sides are calculated, accordingly, in the following way (for each intermediate position of the contact platforms and data of Ω , b/a, e/a with error less than 10 % we get a linear approximation of the presented dependences):

$$\begin{split} k_e &= -0,001\ln(e/a) + 0,008;\\ c_e &= 0,011\ln(e/a) + 0,27;\\ m_e &= 0,013\ln(e/a) - 0,047;\\ n_e &= -0,104\ln(e/a) + 0,042;\\ k_e &= -0,002\ln(e/a) + 0,007;\\ c_e &= 0,02\ln(e/a) + 0,02;\\ m_e &= 0,011\ln(e/a) - 0,041;\\ n_e &= -0,128\ln(e/a) + 0,047;\\ c_e &= 0,113\ln(e/a) + 0,047;\\ c_e &= 0,013\ln(e/a) - 0,063;\\ m_e &= 0,052\ln(e/a) - 0,251;\\ n_e &= -0,515\ln(e/a) + 1,867;\\ k_e &= -0,001\ln(e/a) + 0,007;\\ c_e &= 0,012\ln(e/a) + 0,262;\\ m_e &= 0,012\ln(e/a) - 0,052;\\ n_e &= -0,114\ln(e/a) + 0,181. \end{split}$$

To the received R_3 it is necessary to add the transitive contact resistance $R_{\rm KII}$ caused by non-uniformity of the current in the thickness of films in the area of their contact [6], which is determined [7] as follows:

$$R_{\rm K\Pi} = \frac{2\ln 2}{\pi b} \left(\rho_p \Delta_p + \rho_{\Pi} \Delta_{\Pi}\right) \approx 0.5 \frac{\rho_p \Delta_p + \rho_{\Pi} \Delta_{\Pi}}{b}, \qquad (5)$$

where Δ_p , Δ_{Π} — thickness of the resistive and conducting films, accordingly; b — their width.

Finally the resistance R of the low-resistance resistor (see fig. 1) with two contacts is determined under the formulas (1)-(4):

$$R = R_p + 2(R_3 + R_{\rm KII}).$$
(6)

Operation of powerful low-resistance resistors is connected with high currents passing through them, which demands the use of the conducting films with thickness up to 50 micrometers [1, 3, 5] as electrodes. The relation of the specific surface resistance of the resistive and conducting films Ω essentially exceeds 10³, their border is practically equipotential, which allows us to consider separately the resistance of contacts R_{κ} and resistive film R_p .

The correlations connecting b/a, e/a and Ω , during implementation of which a border with an error less than 2 % can be considered as equipotential for the structures (fig. 3), look like the following:

$$b/a = \begin{cases} 0,21(e/a)^{0.52}\Omega^{0.5} - \text{ for fig. 3, } a, \\ 0,72(e/a)^{-0.12}\Omega^{0.5} - \text{ for fig. 3, } b, \\ 0,36(e/a)^{0.45}\Omega^{0.45} - \text{ for fig. 3, } c, \\ 0,36(e/a)^{0.5}\Omega^{0.44} - \text{ for fig. 3, } d. \end{cases}$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 9, 2015 -

In this case calculation can be easy done by the method of conformal displays [8].

For calculation of the resistance of the electrode of the resistor (fig. 1, a) let us display the rectangle interior in fig. 5 (where a and b — the width and length of the electrode; c — the width of the contact of connection, generally distinct from a; d — distance of contact of connection from the electrode edge) in plane Z on the top half-plane W (fig. 5, b) by means of function

$$w = \operatorname{sn}\left(\frac{z}{a/2}K, k\right),\tag{7}$$

where values of K и k are found from the condition K'/K = b/(a/2).

Then
$$\alpha = 1/dn \left(\frac{d}{a/2}K, k\right), \beta = 1/dn \left(\frac{d+c}{a/2}K, k\right).$$

At $b/(a/2) \ll 1$
 $\alpha = ch(\pi d/a), \beta = ch[\pi (d+c)/a]$ (8)

and

$$R_{\rm g} = \rho_{\rm II} K(\alpha/\beta) / K'(\alpha/\beta). \tag{9}$$

Here we use the designations from the theory of elliptic functions and full elliptic integrals of the 1st kind [8].

If the contact platform is symmetrical, d = b - c/2 for its position on the edge d = 0.

Calculation of resistance R_3 of the structure fig. 1, b is done in a similar way and at $b/(a/2) \gg 1$ we get

 $R_{2} = \rho_{\Pi} K[\text{th}(\pi c/2a)] / K'[\text{th}(\pi c/2a)].$ (10)

Resistance of resistor *R* is calculated by formula (6), $R_p - by$ (1), $R_{\rm KII} - by$ (5). R_9 is calculated by (3), (4). At $\Omega > 10^3$ for the structure (fig. 1, *a*) R_9 can be determined by (8), (9), and for the structure (fig. 1, *b*) by (10).

An equivalent circuit of a low-resistance resistor can be presented in the form of a parallel connection of capacity C and consecutive resistance R and inductance $L = 2L_1 + L_B$, where L_1 — inductance of one electrode, L_B — mutual inductance [9]:

$$L_{1} = \frac{\mu_{0}b}{2\pi} \left(\ln \frac{b}{a+t} + 1,193 + 0,2235 \frac{a+t}{b} \right);$$
$$L_{B} = \frac{\mu_{0}b}{2\pi} \left[\ln \frac{2b}{e+a} - 1 + \frac{e+a}{b} - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{e}{a} \right)^{2} + \frac{1}{12(1+a/e)^{2}} \right],$$

where t — thickness of the conducting film.

We find the capacitance of the system of two electrodes on a substrate with thickness *d* and dielectric permeability ε by the method of conformal displays [8]:

 $C = \varepsilon K(m) \left[/ K'(m), \quad m = \text{th}(\pi e/4d) / \text{th}[\pi(e+2a)/4d] \right].$

For normalized on resistance R frequency dependence of the resistor impedance we get:

$$z/R = \left| \frac{1 + j2\pi f L/R}{1 + j2\pi f R C - (2\pi f)^2 L C} \right|.$$

By a parallel connection of the resistors of the kind (fig. 1, b) (dashed lines divide separate resistors) it is possible to create comb-shaped (interdigital) structures (fig. 6), which

ensure even smaller resistance [5]. It should be pointed out that an even distribution of current in all resistors is ensured only with the width of the extreme electrodes twice smaller than their width inside the comb-shaped structure.

The results of modeling of such a structure of the size $2 \times 1,25$ mm from 20 resistors fig. 1, *b* (a = e = 0,02 mm, b = 1,12 mm) with specific resistance of the resistive film of 2,5 Ohm (1), 10 Ohm (2), 20 Ohm (3), 50 Ohm (4), 100 (5) Ohm/ \Box on a polycore substrate with thickness of 0,5 mm (values of resistance, accordingly, 0,05; 0,2; 0,4; 1 and 2 Ohm) are presented in fig. 7 and allow us to estimate by the admissible change of the value of the normalized impedance the frequency range of the use of such resistors.

Conclusion

An model of low-resistance rectangular film resistor was constructed with an arbitrary relation of the specific surface resistance of the resistive and conducting films and arrangement of the contacts of connection along the length of the electrodes. Resistance of the electrodes and the transitive resistances caused by non-uniformity of the current by the length and thickness of films in the area of their contact were taken into account.

Conditions were revealed for the equipotentiality of the border of the conducting and resistive films, at which resistance of the electrodes and resistive film can be considered strictly separately. An equivalent circuit was constructed and the frequency properties of the considered resistors widely used as current sensors were studied.

References

1. Sedakov A. Ju., Smolin V. K. Tonkoplenochnye jelementy v mikrojelektronike: osnovy proektirovanija i izgotovlenija (Thinfilm elements in microelectronics: fundamentals of design and manufacturing), Moscow, Radiotehnika, 2011, 168 p. (in Russian).

2. Lugin A. N. Konstruktorsko-tehnologicheskie osnovy proektirovanija tonkoplenochnyh precizionnyh rezistorov (Design and technological basis of designing thin film precision resistors), Penza, PenzGU, 2008, 288 p. (in Russian).

3. Gel'mutdinov A. H., Ermolaev Ju. P. Modeli ocenki soprotivlenija plenochnyh kontaktov i rezistorov s raspredelennymi parametrami (Model evaluation of the resistance of the film contacts and resistors with distributed parameters), Kazan, Novoe znanie, 2005, 76 p. (in Russian).

4. **Spirin V. G.** *Nano and microsystem technique*, 2008, no. 7, pp. 19–24 (in Russian).

5. **Kolpakov A.** *Jelektronnye komponenty*, 2004, no. 2, pp. 77–83 (in Russian).

6. **Lugin A. N.** *Peterburgskij zhurnal jelektroniki*, 2012, no. 1, pp. 41–45 (in Russian).

7. Sadkov V. D., Eremeev Ju. V., Jakimov D. Ju. Izvestija vuzov. Jelektronika, 2011, no. 3, pp. 44–49 (in Russian).

8. Jampurin N. P., Shirokov L. V., Sadkov V. D. Sovremennye voprosy radiojelektroniki s pozicij teorii konformnyh otobrazhenij, Arzamas, AGPI, 2014, 209 p. (in Russian).

9. Danilin V. N., Kushnirenko A. I., Petrov G. V. Analogovye poluprovodnikovye integral'nye shemy SVCh (Analog semiconductor microwave integrated circuits), Moscow. Radio i svjaz, 1985, 216 p. (in Russian).

А. А. Антонов^{1, 2}, аспирант, инженер-конструктор 2 кат., **М. С. Карпович**¹, инженер-конструктор 2 кат., **И. В. Пичугин**¹, инженер-конструктор 2 кат., **В. Ю. Васильев**^{1, 2}, д-р хим. наук, зам. ген. директора, e-mail: vasiliev@sib-is.ru ¹ ООО "СибИС", Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

РАЗРАБОТКА И ВЕРИФИКАЦИЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ МИКРОСХЕМЫ ДРАЙВЕРА "МЯГКОЙ" КОММУТАЦИИ СИЛОВЫХ КЛЮЧЕЙ ДЛЯ МОЩНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ

Поступила в редакцию 01.04.2015

Представлен опыт разработки и исследования экспериментальных образцов тестовой субмикрометровой интегральной микросхемы драйвера "мягкой" коммутации силовых ключей Zero Voltage Switch, предназначенной для применения в мощных высокоэффективных источниках вторичного электропитания.

Ключевые слова: импульсный стабилизатор напряжения, источники электропитания, "мягкая" коммутация силовых ключей, Zero Voltage Switch (ZVS), интегральная микросхема, топология ИС, КМОП, BCD

Введение

Преобразователи мощности или источники вторичного электропитания (ИВЭП), реализуемые в вариантах AC/DC и DC/DC, являются неотъемлемой частью радиоэлектронных комплексов, бытовой электроники, систем бесперебойного питания информационных и телекоммуникационных комплексов, автомобильной электроники, преобразователей энергии возобновляемых источников, многих промышленных интеллектуальных систем и т. д. В ходе эксплуатации в составе комплексов ИВЭП должны обеспечивать высокую степень надежности, управляемость, устойчивость в динамических режимах, требуемый уровень электромагнитной совместимости.

В мировой практике последнего десятилетия определены основные тенденции развития AC/DC ИВЭП на базе импульсных высокочастотных технологий с использованием способов "мягкой коммутации" (далее — МК, по зарубежной терминологии — "soft switching" [1]) силовых ключей в режиме резонанса. Суть идеологии МК сводится к прямому или косвенному контролю текущих параметров силового ключа (напряжения, силы тока, напряжения насыщения, скорости изменения напряжения) и формированию соответствующей коррекции базовых управляющих воздействий для снижения динамических потерь при коммутации силовых ключей, улучшения показателей безотказного функционирования и снижения уровня электромагнитных помех. Последнее крайне важно для радиотехнических и телекоммуникационных комплексов. Функции контроля и управления обеспечиваются драйвером силового ключа.

Помимо резонансных режимов МК различаются режимы МК, соответствующие включению силового транзистора при нулевом уровне тока (I) (по зарубежной терминологии — Zero Current Switch, ZCS) и/или выключению при нулевом напряжении (U) (по зарубежной терминологии — Zero Voltage Switch, ZVS) [2]. Технология МК силовых ключей ZVS [1, 2] предполагает организацию условий для перевода тока из полупроводниковой зоны запираемого ключа в периферийные цепи и включение транзистора при нуле (близком к нулю) напряжения на его силовых зажимах (рис. 1). На рисунке обозначены: U_K — по-



Рис. 1. Характеристика режима ZVS *Fig. 1. Characteristic of ZVS mode*

стоянное напряжение первичного источника, I_L — максимальный расчетный ток ключа, U_D — напряжение "коллектор— эмиттер" ("сток—исток"), I_D — ток ключа, E_{ON} и E_{OFF} — потери энергии при включении и выключении транзистора. Таким образом, низкое (близкое к нулю) напряжение U_D при включении и выключении транзистора является обязательным условием минимизации потерь энергии E_{ON} и E_{OFF} .

В монографии [3] рассмотрен широкий круг вопросов по проблемам разработки эффективных АС/DC ИВЭП, включающих результаты анализа информационных материалов и основных характеристик некоторых типов модульных ИВЭП, теоретические и расчетные соотношения параметров цепей для выполнения условий режимов ZVS. Приведены результаты разработки, изготовления и исследования основных характеристик макетов ИВЭП, выполненных с использованием технологии ZVS, расчетов и экспериментального исследования макетов драйверов МК для мощных источников и систем вторичного электропитания. Также проведено исследование возможности изготовления в интегральном исполнении адаптивных драйверов управления ключами в режиме ZVS. В наших предыдущих работах [4, 5] были представлены результаты разработки тестовой интегральной микросхемы (ИМС) интеллектуального адаптивного драйвера МК силовых ключей в режиме ZVS (далее драйвер ZVS), предназначенного для использования в мощных высокоэффективных модульных ИВЭП, а именно: результаты моделирования, макетирования и экспериментальной проверки режимов работы драйвера на макете полумостового инвертора; результаты моделирования, отдельные вопросы разработки конструкции и топологии тестовой ИМС драйвера, включающей также схемы

защиты элементов ввода-вывода ИМС от электростатического разряда.

В настоящей работе, являющейся продолжением работ [4, 5], рассматриваются результаты разработки, проверки работоспособности и исследования экспериментальных образцов тестовой ИМС драйвера ZVS, изготовленных по субмикрометровой высоковольтной КМОП-технологии с проектно-технологическими нормами 0,18 мкм.

Разработка тестовой ИМС драйвера ZVS

Развитие силовой электроники идет по пути совмещения на одном кристалле силовых транзисторов и сопутствующих им микроэлектронных систем управления. Существует ряд причин, по которым раздельная реализация силового ключа и узла управления уступает в надежности интегральному исполнению, при котором становится возможным реализация быстродействующих интеллектуальных систем защиты от перегрузок и перегрева, а также дополнительных способов коммутации и управления силовым транзистором. Такие системы, реализованные на одном кристалле, носят название "интеллектуальных силовых ключей" [6].

При разработке тестовой ИМС драйвера ZVS проводилось макетирование и технологическое моделирование с использованием программ "Sentaurus TCAD" для определения параметров узлов ИМС драйвера в интегральном исполнении [4, 5]. После всестороннего анализа современных технологических возможностей реализации ИМС наиболее приемлемым вариантом для разработки тестовой ИМС драйвера ZVS была признана КМОПтехнология массового производства субмикрометровых ИМС проектно-технологического уровня 0,18 мкм, имеющая набор дополнительных кон-

структивно-технологических и, прежде всего, — высоковольтных опций. В соответствии с предоставленными фабрикой-изготовителем правилами проектирования (Process Design Kit) была разработана тестовая ИМС драйвера ZVS.

На рис. 2 приведена блок-схема тестовой ИМС драйвера. Цифрами обозначены следующие элементы: 1 -блок детектирования напряжения на силовом ключе; 2 - блок управления тристабильным буферным усилителем (ТБУ); 3 - блок ТБУ; 4 - блок настройки параметров и режима функционирования; 5 - блок разряда емкости Миллера; 6 - датчик тока силового ключа; 7 - блок по-



Рис. 2. Блок-схема разработанной тестовой ИМС драйвера ZVS (см. расшифровку обозначений в тексте)

Fig. 2. Block diagram of the test TIM of ZVS driver (deciphering the designations in the text)

нижения напряжения высоковольтной шины (является внешним ввиду невозможности выбранной технологии ИМС обеспечить диэлектрическую изоляцию элементов свыше 600 В).

На рис. 3, *а* (см. четвертую сторону обложки) приведен топологический рисунок тестовой ИМС драйвера ZVS, размер кристалла которой составляет 2,3 × 2,3 мм. Разработанная ИМС имеет следующие проектные электрические характеристики: рабочее напряжение микросхемы (питания и выходное) 10...30 В, частота функционирования 0,03...1 МГц, максимальный импульсный выходной ток микросхемы (при напряжении питания 15 В, емкостной нагрузке блока ТБУ номиналом 15 нФ) — 15 А, ток потребления ИМС (на частоте 200 кГц, напряжении питания 15 В, нагрузке 15 нФ, максимальном выходном токе) — до 200 мА.

Необходимость создания контактных площадок с повышенной токовой нагрузкой поставило задачу разработки новой методики проектирования площадок ввода-вывода ИМС для их применения в различных приложениях: низкочастотных, с повышенной токовой нагрузкой, с повышенной защитой от статического электричества, высокочастотных с повышенной токовой нагрузкой. В ходе решения данной задачи были разработаны математические модели площадок и методики их проектирования. В состав разработанной тестовой ИМС введен ряд аналоговых площадок ввода-вывода, разработанных в рамках собственной методологии их проектирования. Результаты исследований площадок ввода-вывода будут рассмотрены отдельно. Для проектирования топологии использовался пакет программного обеспечения "Cadence Virtuoso". Экспериментальные образцы тестовой ИМС драйвера ZVS с разработанными площадками и элементами ввода-вывода изготовлены по высоковольтной КМОП-технологии с проектно-технологическими нормами 0,18 мкм на зарубежной фабрике Silterra на MPW (Multi-Project Wafer).

Тестовая ИМС имеет 44 площадки ввода-вывода. На рис. 3, δ (см. четвертую сторону обложки) представлена фотография внешнего вида изготовленного кристалла тестовой ИМС драйвера ZVS, разваренного в корпус H16.48-2B. Необходимо отметить, что данный корпус не имеет специального теплоотвода.

Результаты измерений тестовой ИМС драйвера ZVS

Измерения тестовой ИМС проводили с использованием современных контрольно-измерительных средств на специально разработанном стенде. Результаты измерений блоков, приведенных на рис. 2, показали следующее. Блок детектирования напряжения на силовом ключе *1* корректно определяет моменты понижения напряжения на силовом ключе, осуществляет запуск остальной части схемы, сбрасывается в режим ожидания при повышении напряжения на силовом ключе после завершения рабочего цикла. Блок управления ТБУ *2* функционирует, корректно отрабатывая тестовые входные воздействия. Блок ТБУ *3* функционирует, обеспечивая параметры ТБУ, приведенные в таблице (полностью соответствующие математической модели ТБУ).

График, характеризующий ток потребления ТБУ в зависимости от частоты функционирования при различных выходных токах, представлен на рис. 4. Данные были получены при следующих условиях: напряжение питания 15 В, емкость нагрузки 15 н Φ , ограничение максимального тока нагрузки на уровне 50 мА, 5 А, 7,5 А. Отметим, что ввиду отсутствия специального корпуса ИМС с теплоотводом максимальный ток при измерениях составлял примерно половину от расчетного 15 А,

> Параметры ТБУ TBA parameters

Параметр Parameter	Значе- ние* <i>Value</i>	Ед. изм. <i>Unit</i>
Время нарастания фронта $U_{\rm BbIX}$ Rising front time of U_{OUT}	60	HC ns
Время спадания фронта $U_{\rm BMX}$ Falling front time of $U_{\rm OUT}$	60	нс ns
Задержка нарастания фронта $U_{\rm BbIX}$ Rising front delay of U_{OUT}	40	нс ns
Задержка спадания фронта $U_{\rm BMX}$ Falling front delay of U_{OUT}	40	нс ns
Задержка сигнала разрешения "Enable" setup delay	50	нс ns
Задержка снятия сигнала разрешения "Enable" remove delay	50	нс ns
Выходное сопротивление при $U_{\text{BbIX}} = "1"$ Output resistance, $U_{OUT} = "1"$	1,06	Ом Ohm
Выходное сопротивление при $U_{\text{BbIX}} = "0"$ Output resistance, $U_{OUT} = "0"$	1	Ом Ohm

Примечание. * — Значения получены при следующих условиях: напряжение питания 15 В, емкость нагрузки 15 нФ, частота 200 кГц, ограничение тока 7,5 А.

Comment. * — These values obtained under following conditions: supply voltage is 15 V, load capacitance is 15 nF, operating frequency is 200 kHz, current limit is 7,5 A.



Рис. 4. Измеренное потребление блока ТБУ в зависимости от частоты функционирования при различных выходных токах тестовой ИМС

Fig. 4. The measured consumption of TBA unit depending on the frequency of functioning with various output currents of the test TIM

что представлялось достаточным для проверки работоспособности тестовой ИМС.

Блок настройки параметров и режима функционирования 4 (см. рис. 2) и блок разряда емкости Миллера 5, выполненные в едином модуле в едином домене на кристалле ИМС, функционировали частично. Выявлено расхождение математической модели и реального блока в составе тестовой ИМС: детектированные входные параметры и результирующий отклик оказались не совпадающими.

Датчик тока силового ключа *6* функционирует корректно без ложных срабатываний.

Обсуждение результатов измерений и исследований тестовой ИМС драйвера ZVS

Цифровые блоки, выполненные по высоковольтной КМОП-технологии, работают в соответствии с математическими моделями блока ТБУ 3 (см. рис. 2), блока детектирования напряжения на силовом ключе 1, блока управления ТБУ 2. Данные блоки в макете драйвера ZVS были выполнены в дискретном исполнении и состояли преимущественно из КМОП-устройств, с небольшим числом биполярных транзисторов во вспомогательных структурах. В тестовой ИМС они были реализованы только в КМОП-структурах с соответствующей модификацией цепей. Полученные данные указывают, что тестовая ИМС драйвера позволяет использовать ее в качестве мощного тристабильного буферного усилителя с вышеуказанными характеристиками (см. таблицу и рис. 4). На рис. 5 (см. четвертую сторону обложки) представлены эпюры входного и выходного сигнала ТБУ, полученные при следующих условиях: напряжение питания 15 В, частота 1 МГц, выходной ток 7,5 А.

Результаты для аналоговых блоков тестовой ИМС отличаются от результатов цифровых блоков. Так, аналоговый блок датчика тока силового ключа 6 (см. рис. 2), выполненный с использованием в технологии высоковольтной КМОП дополнительных биполярных транзисторов, работает в соответствии с математической моделью. Однако аналоговые блоки настройки параметров и режима функционирования 4 и разряда емкости Миллера 5, выполненные по высоковольтной КМОПтехнологии без использования дополнительных биполярных структур, функционируют некорректно. Данные блоки в макете драйвера ZVS состояли преимущественно из биполярных транзисторов. При разработке ИМС данные блоки были переработаны для выполнения по высоковольтной КМОП-технологии (разработаны принципиально различающиеся электрические схемы с большим числом усилителей). Макетирование переработанной схемотехники не проводилось.

Исследование тестовых образцов ИМС, в которых блоки 4 и 5 были собраны на дискретных элементах и подключены снаружи к микросхеме (замена внутренних блоков внешними), показало функционирование тестовой ИМС в режиме ZVS (рис. 6, см. четвертую сторону обложки), что подтверждает правильность выбранного конструктивного решения.

Конструкция разработанной ИМС драйвера ZVS сочетает в своем составе сильноточные быстродействующие устройства и быстродействующие высокоточные аналоговые цепи. Попытка реализации аналоговой части ИМС по технологии высоковольтного КМОП (отметим, что отечественного аналога данной технологии в настоящее время нет) совместно с сильноточными устройствами показала следующее. Во-первых, замена классических биполярных структур на схемотехнические решения в рамках КМОП, имеющие в своем составе усилители, привела к изменению условий функционирования модулей. Во-вторых, расположение рядом с сильноточными устройствами, инжектирующими токи в подложку, а также вызывающими локальный перегрев, дестабилизировало работу чувствительных цепей ИМС (блоков 4, 5, см. рис. 2). Полученные результаты указывают на существование проблем при реализации сильноточных аналогово-цифровых ИМС по технологии КМОП. Возможно, одним из вариантов решения мог бы стать дальнейший поиск и экспериментальная оптимизация схемотехнических решений указанных блоков в рамках той же технологии изготовления ИМС. Однако негативной стороной такого подхода "подгонки конструкции под технологию" может быть возникновение функциональных ограничений ИМС в сравнении с макетом, выполненным на дискретных элементах.

В связи с этим более перспективным вариантом доработки тестовой ИМС до полнофункциональной ИМС драйвера ZVS представляется поиск другой современной технологии изготовления интегральных микросхем, позволяющей реализовать устройства с повышенной токовой нагрузкой совместно с чувствительной аналоговой частью на минимальной площади кристалла ИМС. Минимизация площади ИМС является существенной проблемой при разработке топологии ИМС, так как, во-первых, наличие сильноточных элементов требует выделения большой площади, во-вторых, необходимо реализовать аналоговую часть (датчики), защищенную от негативных эффектов, связанных с функционированием на единой подложке сильноточных устройств (неравномерный нагрев и локальный перегрев кристалла, инжекция в подложку).

Вариантом решения данной проблемы может быть использование технологического процесса, известного как BCD (Bipolar-CMOS-DMOS) [7, 8]. Мировая практика по созданию сильноточных ИМС показала, что разработка специализированных технологий, дополнение технологии КМОП полноценными биполярными структурами (БИКМОП) и дальнейшее расширение латеральными структурами (BCD [7]), позволяет решить проблемы, возникающие при разработке сильноточных аналогово-цифровых ИМС, а также добиться экономической выгоды (несмотря на фактическое усложнение и, следовательно, удорожание технологии) посредством уменьшения площади кристалла ИМС.

Выводы

Разработана, изготовлена по стандартной субмикрометровой высоковольтной КМОП-технологии с проектно-технологическими нормами 0,18 мкм и исследована тестовая ИМС драйвера ZVS. Основная часть тестовой ИМС с цифровыми блоками полностью соответствует макету. Функционирование аналоговых блоков настройки параметров и режима функционирования и разряда емкости Миллера расходится с результатами, полученными в ходе исследований макета драйвера, в связи с чем использование разработанной ИМС драйвера в режиме ZVS возможно с использованием внешних вспомогательных цепей.

Тестовая ИМС драйвера ZVS позволяет использовать ее в качестве мощного тристабильного буферного усилителя для управления ключами, входящими в состав силовых модулей ИВЭП, функционирующих в диапазоне частот 30 кГц...1 МГц посредством управления по методу ШИМ.

Проведенное исследование показало, что выполнение цифровых блоков тестовой ИМС драйвера ZVS по высоковольтной КМОП-технологии реализуется успешно, однако выполнение аналоговых блоков в рамках данной технологии сопровождается существенными трудностями, которые могут привести к ограничениям функционирования данных блоков в составе ИМС. Разработку ИМС данного типа целесообразно проводить по технологиям, сочетающим мощные высоковольтные, аналоговые и КМОП-устройства. Одной из таких технологий является технология BCD.

Авторы выражают благодарность проф. Ю. Д. Козляеву и ст. науч. сотр. Ю. Е. Семенову за плодотворные дискуссии и ценные советы, высказанные при выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации прикладного научного исследования и экспериментальной разработки с уникальным идентификатором RFMEFI57914X0089.

Список литературы

1. Wintrich A., Nicolai U., Tursky W., Reimann T. Application Manual Power Semiconductors. Ilmenau, Germany: ISLE Verlag 2011. 466 p.

2. Mohan N., Undeland T. M., Robbins W. P. Power electronics. Converters, applications and design. USA: John Wiley and Sons, Inc., 2003. P. 249–298.

3. Источники вторичного электропитания с "мягкой" коммутацией силовых ключей / Под ред. проф. Ю. Д. Козляева. Новосибирск. Изд. СО РАН. 2014. 113 с.

4. Антонов А. А., Карпович М. С., Пичугин И. В., Курленко А. А., Васильев В. Ю. Интегральная микросхема драйвера "мягкой" коммутации силовых ключей для мощных источников электропитания // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 6. С. 37—42.

5. Antonov A. A., Karpovich M. S., Kozlyaev Yu. D., Semenov Yu. E., Vasilyev V. Yu. Integrated Circuit Test Chip for Power Transistor Operation in AC/DC Power Supply Units in Zero Voltage Switching Mode // Proc. 15th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM. 2014. P. 419–423.

6. Трудновская Е., Лагун А., Машевич П., Воробьев А., Сладков М., Лукьянов А., Таболкин А. Интеллектуальные силовые ключи. Технологические и схемотехнические проблемы монолитной интеграции // Силовая электроника. 2011. Вып. 4. С. 60—64.

7. Contiero C., Andreini A., Galbiati P. Roadmap Differentiation and Emerging Trends in BCD Technology // ESSDERC. 2002. P. 275–282.

8. **TSMC** web page, section "Power IC" (электронный реcypc). URL: http://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/ technology/power_ic.htm A. A. Antonov^{1, 2}, Postgraduate Student, Design Engineer, M. S. Karpovich¹, Design Engineer,

I. V. Pichugin¹, Design Engineer, V. Yu. Vasilyev^{1, 2}, D. Sc., Professor, Deputy Director, vasiliev@sib-is.ru ¹ SibIS Co., Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

Development and Experimental Verification of the Driver Integrated Circuit for Power Key Soft-Switching in Power Converters

This paper presents the results obtained in development and experimental verification of the submicron integrated circuit driver for Zero Voltage Switch (ZVS), power key soft switching, intended for use in high-power high-efficiency power converters. A chip has been designed for High-Voltage 0, 18 μ m CMOS technology. Die size is 2,3 mm²; there are 44 analogue I/O pads of the package selected for this IC test chip. The IC test chip meets the following requirements: its operational voltage is 10—30 V, operational frequency — 30—700 kHz, maximal pulsed output current at 15 V supply source and 15 nF load — 15 A, consumption current at 15 V supply source and 200 kHz operating frequency does not exceed 200 mA. Full characteristics of the driver test chip of IC most complicated element, tristable buffer amplifier, is presented. The IC driver can function in two different modes: as a buffer device for PWM control (reduced functionality) and as ZVS driver for ZVS mode (full functionality).

Keywords: switching-mode power supply, SMPS, power converters, power key soft switching, Zero Voltage Switch (ZVS), integrated circuits, IC layout, CMOS, BCD

Introduction

Power converters or sources of secondary power supplies (SSPS) in AC/DC and DC/DC versions are an integral part of the household electronics, systems of uninterrupted power supply for information and telecommunication complexes, automobile electronics, power converters for the renewable sources, many industrial intellectual systems. During operation as a part of the complexes SSPS are to ensure high reliability, controllability, stability in the dynamic modes, and the required level of electromagnetic compatibility.

In practice the basic trend in development of AC/DC SSPS on the basis of pulse high-frequency technologies with the use of power key soft switching [1]) in the resonance mode were defined. The essence of SS boils down to a direct or indirect control of the qurrent parameters of the power key (voltage, current strength, saturation voltage, speed of its change) and formation of correction of the base operating influences for a decrease of the dynamic losses during switching of the power keys, improvement of the indicators of the trouble-free functioning and decrease of the level of electromagnetic interference. The latter is extremely important for the radio engineering and telecommunication complexes. The control functions are ensured by the power key driver.

Besides the resonant SS modes there are modes corresponding to switching of the power transistor at a zero current (I) (Zero Current Switch, ZCS) and/or to switching off at zero voltage (U) (Zero Voltage Switch, ZVS) [2]. SS technology of the power keys of ZVS [1, 2] assumes provision of the conditions for a current transfer from a semi-conductor zone of a locked key into the peripheral circuits and switching of a transistor at zero (close to zero) voltage on its power terminals (fig. 1). Fig.: U_K — constant voltage of the primary source, I_L — maximal estimated key current, U_D — collector-emitter voltage (source), I_D — key current, E_{ON} in E_{OFF} — losses of energy due switching on/off of the transistor. So, the low (close to zero) voltage U_D during switching on/off of the transistor is the necessary condition for minimization of the losses of energy E_{ON} and E_{OFF} .

In [3] the authors consider a wide range of questions concerning development of effective AC/DC SSPS, including analysis of information materials and basic characteristics of certain modular SSPS, theoretical and estimated correlations of the parameters of the circuits for implementation of the conditions of ZVS modes. It also contains R & D, manufacturing techniques of the basic breadboard models of SSPS made with the use of ZVS technology, calculations and experimental research of the breadboard models of SS drivers for powerful sources and systems of secondary power supplies. The authors also study opportunities for manufacture in an integral version of the adaptive drivers for control of keys in ZVS mode [4, 5] present the results of development of a test integrated microcircuit (TIM), intellectual adaptive SS driver of power keys in ZVS mode (ZVS driver) for powerful highly effective modular SSPS: the results of modeling, prototyping and experimental testing of the operating modes of the driver on a breadboard model of the semibridge inverter; results of modeling, questions of development of the design and topology test of the TIM driver, including circuits for protection of elements of TIM input-output from an electrostatic discharge.

In the present work, which is continuation of [4, 5], the authors consider development, operability and research of the experimental test TIM samples of ZVS driver, made by submicrometer high-voltage CMOS technology with technological norms of 0,18 μ m.

Development of test TIM of ZVS driver

Prospects for development of power electronics are linked with a combination on one crystal of the power transistors and microelectronic control systems accompanying them. There are reasons why a separate realization of a power key and a control node concedes in reliability to an integrated version, which makes it possible to implement the high-speed intellectual systems of protection against overloads and an overheat is possible, as well as additional ways of switching and control of the power transistor. Such systems realized on one crystal are dubbed "intellectual power keys" [6]. During development of test TIM of ZVS driver certain products were modeled and marketed with the use of Sentaums TCAD programs for determination of the parameters of TIM nodes of the driver in the integrated version [4, 5]. After an analysis of the modern technological opportunities for realization of TIM the recognized as the most acceptable version of test TIM of ZVS driver was CMOS for mass production of submicrometer TIM of the technological level of 0,18 μ m with a set of design-technological and high-voltage options. In accordance with the designing rules of the manufacturer (Process Design Kit) a test TIM of ZVS driver was developed.

Fig. 2 presents a unit diagram of the test TIM driver. Figures designate the units: 1 - detection of pressure on a power key; 2 - control of tristable buffer amplifier (TBA); 3 - TBA; 4 - adjustment of parameters and functioning mode; 5 - Miller capacitive discharge; 6 - current sensor for the power key; 7 - undervoltage of a high-voltage bus (it is external because the selected TIM technology cannot ensure a dielectric isolation of the elements above 600 V).

Fig. 3, *a* (see the 4-th side cover) presents a topological drawing of a test TIM of ZVS driver, with the size of the crystal of $2,3 \times 2,3$ mm. TIM has the design electric characteristics: working voltage of the microcircuit (power and output) 10...30 V, frequency of functioning 0,03...1 MHz, the maximal pulse output current (at power voltage of 15 V, capacitive load of TBA with nominal value of 15 nF) — 15 A, current consumption (on frequency of 200 kHz, power voltage of 15 V, load of 15 nF, maximal output current) — up to 200 mA.

The necessity in contact platforms with a raised current load set the task of development of a technique for designing of platforms for TIM input-output for their use in applications: low-frequency, with a raised current load, with improved protection against the static electricity, high-frequency with a raised current load. In the process of solving the problem models of platforms and techniques for their designing were developed. A number of analogue input-output platforms developed within the framework of the own methodology of their designing were included in the composition of the developed test TIM. Results of the research of the inputoutput platforms will be considered separately. For topology designing Cadence Virtuoso software package was used. Experimental samples of the test TIM of ZVS driver with the input-output platforms and elements were made by highvoltage technology with the design-technological norms of 0,18 µm in Silterra factory (Malaysia) on MPW (Multi-Project Wafer).

Test TIM has 44 input-output platforms. Fig. 3, b (see the 4-th side cover) presents photo of the crystal of the test TIM of ZVS driver, made in case of N16.48-2V. It should be pointed out that the given case has no special heat sink.

Results of measurements of test TIM of ZVS driver

Measurements of TIM were done with the use of control and measuring devices on a specially developed stand. The results of measurements of the units (fig. 2) demonstrated the following. The unit for detecting of voltage on the power key (1) correctly determined the moments of voltage decline on the power key, carried out the start of the other parts of the circuit, and was turned into an expectation mode, when the voltage increased on the power key after the end of the running cycle. TBA control unit (2) functioned correctly corresponding to the test input influences. TBA unit (3) functioned, providing TBA parameters presented in the table and fully corresponding to the mathematical model.

The schedule of the TBA current of consumption depending on the frequency of functioning at various output currents is presented in fig. 4. The data were obtained at power supply voltage of 15 V, capacitive load of 15 nF, and restriction of the maximal current of load at the level of 50 mA, 5 A, 7.5 A. It should be pointed out that, that due to absence of a special TIM case with a heat sink the maximal current was about a half of the estimated 15 A, which seemed sufficient for checking of the operability of the test TIM.

The units for adjustment of the parameters and functioning mode 4 (see fig. 2) and Miller capacitive discharge 5 in a single module and one domain on TIM crystal functioned partially. A divergence between the model and the real unit, a part of test TIM, was revealed: the detected input parameters and the resulting response did not coincide. The current sensor of the power key 6 functioned correctly without false operations.

Discussion of the results of measurements and research of the test TIM of ZVS driver

The digital units made by high-voltage CMOS technology worked in accordance with the mathematical models of TBA 3 units, voltage detecting unit on the power key *I*, control of TBA 2. These units in the model of ZVS driver were made in a discrete version and consisted primarily from CMOS devices with a small number of bipolar transistors in the auxiliary structures. In the test TIM they were realized only in CMOS structures with an updating of circuits. Data point to the fact that the test TIM of the driver allows us to use it as a powerful tristable buffer amplifier with the abovestated characteristics (see the table and fig.4). Fig. 5 (see the 4-th side cover) presents diagrams of the input and output signals of TBA at the power supply voltage of 15 V, frequency of 1 MHz, and output current of 7,5 A.

The results for the analogue units of test TIM were differ from the results of the digital units. Thus, the analogue unit of the current sensor of the power key 6 (see fig. 2), made with the use of high-voltage CMOS technology of additional bipolar transistors, worked in accordance with the mathematical model. However, the analogue units for adjustment of the parameters and functioning mode 4 and the Miller capacitive discharge 5, made by high-voltage CMOS technologies without additional bipolar structures, function incorrectly. These units in ZVS driver breadboard model consisted mainly of bipolar transistors. During development of TIM they are processed for high-voltage CMOS technology (essentially differing electric circuits with a big number of amplifiers were developed). Breadboarding of such circuitry was not done.

Research of the test TIM samples, in which units 4 and 5 were assembled on discrete elements and connected from outside to a microcircuit (replacement of the internal units with the external ones) demonstrated functioning of the test TIM in ZVS mode (fig. 6, see the 4-th side cover), which proved the chosen solution.

Design of TIM of ZVS driver combined in its composition high-current high-speed devices and high-precision analogue

circuits. An attempt to implement the analogue part of TIM by technology of a high-voltage CMOS (there were no domestic analogues of the given technology) together with highcurrent devices demonstrated the following results. Firstly, replacement of the classical bipolar structures with the circuit solutions within the framework of CMOS with amplifiers, resulted in a change of the conditions of functioning of the modules. Secondly, their arrangement near the high-current devices, injecting currents into the substrate and causing a local overheat, destabilized operation of the sensitive TIM circuits (units 4, 5, see fig. 2). The results pointed to the problems in realization of high-current analogue-digital TIM by CMOS technology. Probably, a possible solution could be the further search for and optimization of the circuit solutions of the above units within the framework of the same techniques for manufacture of TIM. However, a negative side of the approach of "the design adjustment to technology" could be occurrence of functional restrictions of TIM in comparison with the breadboard model on the discrete elements.

A more promising way for improvement of the test TIM up to a full-function TIM of ZVS driver is a search for another manufacturing techniques of the integrated microcircuits, allowing us to realize devices with a raised current load together with a sensitive analogue part on a minimal area of a crystal. Minimization of the area of TIM is a problem for development of its topology, because, firstly, presence of high-current elements requires a big area, sccondly, it is necessary to realize the analogue part (sensors) protected from the negative effectjs, connected with functioning on a uniform substrate of high-current devices (non-uniform heating and local overheat of a crystal, injection in a substrate).

The technical process, known as BCD (Bipolar-CMOS-DMOS) [7, 8] could be a way for solving the problem. Creation of a high-current TIM had demonstrated, that development of specialized technologies, complementation of CMOS technology with high-grade bipolar structures (BICMOS) and the further expansion of the lateral structures (BCD, [7]), allowed us to solve the problems in development of high-current analogue-digital TIM and to achieve an economic gain (despite the actual complications, and, hence, higher cost of the technology) by means of reduction of the area of the TIM crystal.

Conclusions

Test TIM of ZVS driver was developed by standard submicrometer high-voltage CMOS technology with technological norms of 0,18 micrometers, and then investigated. Its basic part with the digital units fully corresponded to the breadboard model. Functioning of the analogue units for adjustment of the parameters and mode of functioning, and Miller capacitive discharge differed from the results received during research of the breadboard model of the driver, and in this connection the use of TIM of the driver in ZVS mode was possible with the external auxiliary circuits. Test TIM of ZVS driver allowed us to use it as a powerful tristable buffer amplifier for control of the keys, which were a part of SSPS power modules, functioning in frequencies within the range of 30 kHz...1 MHz by means of control by PDM method.

The research demonstrated that implementation of the digital units of test TIM of ZVS driver on high-voltage CMOS technology was realized successfully, however, performance of the analogue units within the framework of the given technology was accompanied with difficulties, which could lead to restrictions in functioning of the given units within the TIM composition. Development of a TIM of the given type is expedient in accordance with the technologies combining powerful high-voltage, analogue and CMOS devices. One of them is BCD technology.

The authors expressed their gratitude to Prof. J. D. Kozlyayev and J. E. Semenov, Senior Researcher for the fruitful discussions and valuable advice during implementation of the work.

The work was done with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the applied scientific research and experimental development with the unique identifier of RFMEFI57914X0089.

References

1. Wintrich A., Nicolai U., Tursky W., Reimann T. Application Manual Power Semiconductors. Ilmenau, Germany: ISLE Verlag. 2011, 466 p.

2. Mohan N., Undeland T. M., Robbins W. P. Power electronics. Converters, applications and design. USA: John Wiley and Sons, Inc. 2003, pp. 249–298.

3. Istochniki vtorichnogo elektropitaniya s "myagkoi" kommutaciei silovih klyuchei. Ed. Kozlyaev Yu. D. Novosibirsk: SB RAS Publishing House, 2014, 113 p.

4. Antonov A. A., Karpovich M. S., Pichugin I. V, Kurlenko A. A., Vasilyev V. Yu. Integrated Circuit Driver for Power Key Soft-Switching in Power Converters. *Nano and microsystem technique*. 2014, no. 6, pp. 37–42 (in Russian).

5. Antonov A. A., Karpovich M. S., Kozlyaev Yu. D., Semenov Yu. E., Vasilyev V. Yu. Integrated Circuit Test Chip for Power Transistor Operation in AC/DC Power Supply Units in Zero Voltage Switching Mode. *Proc.* 15th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM. 2014, pp. 419–423.

6. Trudnovskaja E., Lagun A., Mashevich P., Vorob'ev A., Sladkov M., Luk'janov A., Tabolkin A. Intellektual'nye silovye kljuchi. Tehnologicheskie i shemotehnicheskie problemy monolitnoj integracii. *Silovaja Elektronika*. 2011, no. 4, pp. 60–64 (in Russian).

7. Contiero C., Andreini A., Galbiati P. Roadmap Differentiation and Emerging Trends in BCD Technology. *ESSDERC*, 2002, pp. 275–282.

8. **TSMC** web page, section "Power IC" (web page). URL: http://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/ power_ic.htm

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 23.07.2015. Подписано в печать 19.08.2015. Формат 60×88 1/8. Заказ MC0915. 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