

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 18. № 8 ♦ 2016

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
и базе данных RSCI на платформе Web of Science

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
Клинов 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
Сигров 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)
Андреевский 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.

Тодуя П. А., д.т.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

Издается с 1999 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Ларионов Ю. В. Зависимость контаминации рельефной структуры от режима сканирования РЭМ 467

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Пронин И. А., Якушова Н. Д., Карманов А. А., Аверин И. А., Мошников В. А. Модель сборки нанокомпозитных и иерархическихnanoструктур в золь-гель-процессах 472

Слаповский Д. Н., Павлов А. Ю., Бугаев А. С., Мальцев П. П., Хабибуллин Р. А., Пономарев Д. С. Низкотемпературная технология формирования омических контактов к гетероструктурам, содержащим In, Al, Ga и As 479

Красников Г. Я., Зайцев Н. А., Дайнеко А. В. Физико-технологические особенности формирования сегнетоэлектрической пленки для ячейки запоминающих устройств 484

Макеев М. О., Мешков С. А., Иванов Ю. А. Исследования коэффициентов диффузии Al и Si в AlAs/GaAs резонансно-туннельных гетероструктурах 493

Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Технологические особенности получения соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок на их основе заданного состава 503

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Обухов И. А., Смирнова Е. А. Нанопровод как активный элемент генератора СВЧ излучения 509

Багинский И. Л., Косцов Э. Г., Буханец Д. И. Оценка максимальной удельной мощности емкостных электростатических микрогенераторов 518

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://nvtex.ru/nmst/>) и научной электронной библиотеки (<http://elibrary.ru>). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2014 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@nvtex.ru

Journal of NANO- and MICROSYSTEM TECHNIQUE *NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNika*

ISSN 1813-8586

Vol. 18

No. 8

2016

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:

Chuganova A. V.
Grigorin-Ryabova E. V.

Our:

Web: www.microsystems.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,
INSPEC data base
and RSCI data base

Published since November 1999

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

- Larionov Yu. V. Dependence of the Relief Structure Contamination
on a SEM Scanning Regime 470

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

- Pronin I. A., Yakushova N. D., Karmanov A. A., Averin I. A., Moshnikov V. A. Assemblage Model of the Nanocomposite and Hierarchical Nanostructures in the Sol-gel Processes 476

- Slapovskiy D. N., Pavlov A. Yu., Bugayev A. S., Maltsev P. P., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S. Low-Temperature Ohmic Technology of Contacts' Formation for the Heterostructures Containing In, Al, Ga and As 482

- Krasnikov G. Ya., Zaitsev N. A., Daineko A. V. Physical and Technological Features of Formation of Ferroelectric Films for the Storage Cells 490

- Makeyev M. O., Meshkov S. A., Ivanov Y. A. Investigation of Al and Si Diffusion Coefficients in AlAs/GaAs Resonant-Tunneling Heterostructures 498

- Mustafayev G. A., Mustafayeva D. G., Mustafaev M. G. Technological Features of Obtaining of Compounds of Chalcogenides of Elements of the First Group and Thin Films on their Basis 506

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

- Obukhov I. A., Smirnova E. A. Nanowire as an Active Element of the Microwave Radiation Generators 514

- Baginsky I. L., Kostsov E. G., Bukhanets D. I. Evaluation of the Maximal Specific Power of the Capacitance Electrostatic Microgenerators 524

Нанотехнологии и зондовая микроскопия

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 537.533.35

Ю. В. Ларионов, ст. науч. сотр., e-mail: luv@kapella.gpi.ru
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва

ЗАВИСИМОСТЬ КОНТАМИНАЦИИ РЕЛЬЕФНОЙ СТРУКТУРЫ ОТ РЕЖИМА СКАНИРОВАНИЯ РЭМ

Поступила в редакцию 12.02.2016 г.

Заново истолкованы результаты прежних экспериментов по выявлению закономерности роста контаминационной пленки на рельефной структуре. Показано, что в выбранном в этих экспериментах режиме сканирования контаминации структуры вообще не происходит. Вывод подкреплен дополнительными экспериментами.

Ключевые слова: нанометрология, рельефная структура, РЭМ, режим сканирования, контаминация, углеводородные частицы, поверхностная диффузия

Даже в высоковакуумном растровом электронном микроскопе (РЭМ) на сканируемой поверхности образуется углеводородная контаминационная пленка. В результате осаждения пленки рельефная структура способна изменять свои линейные размеры. Для РЭМ-нанометрологии это явление особенно вредоносно не только ввиду изменения исходного значения ширины рельефной структуры — меры. В метрологии существует необходимость проведения многократных поверок меры на аттестованном участке меры, поэтому каждая проверка способна монотонно изменять значение ее ширины (в отличие от разового изменения размера сканированного рельефного элемента в микросхеме). Возможна очистка поверхности пластины от контаминации в кислородной плазме [1]. Однако такая очистка способна приводить к модификации исходного профиля рельефной структуры и ее геометрических размеров [2]. Возможна проверка меры на ее участках, которые ранее не были подвергнуты сканированию, однако это ведет к необходимости проведения многочисленных аттестаций меры, которые могут быть не менее затратны, чем изготовление самих рельефных структур.

В литературе представлены относительно простые способы изменения влияния контаминации на рельефные структуры выбором режима их сканирования. Остановимся на анализе этих публикаций. В работе [3] проведено исследование интенсивности роста контаминационной пленки по изменению ширины верхнего основания рельефных

структур при многократном и длительном их сканировании в РЭМ. В этой работе объявлено об обнаружении любопытного явления: изменение ширины в результате контаминации сильно ("...более чем на порядок ... для заданной дозы облучения") зависит от наличия пауз в сканировании выступов. Обнаруженное явление новым, однако, не является. Закономерности роста контаминационной пленки на плоской поверхности образцов довольно подробно исследованы еще в работе [4]. Там, в частности, экспериментально продемонстрировано, что толщина контаминационной пленки зависит от продолжительности пауз между сканами (скан здесь — процедура формирования изображения исследуемой поверхности в результате непрерывного сканирования ее электронным пучком). Выяснилось также, что при коротких паузах контаминация в центре сканируемого участка может быть меньше, чем на его краях.

В работе [4] найдено объяснение явлению и предложена модель его описания. Осаджение пленки происходит в ходе прикрепления углеводородных (УВ) частиц, перемещающихся вдоль поверхности, к этой поверхности при взаимодействии их с медленными вторичными электронами (МВЭ), эмитируемыми поверхностью. Эмиссия МВЭ из поверхности происходит в результате рассеяния первичного падающего электронного пучка в материале подложки. Осаджение УВ частиц на сканируемом участке поверхности вызывает постоянный приток подвижных УВ частиц на этот участок

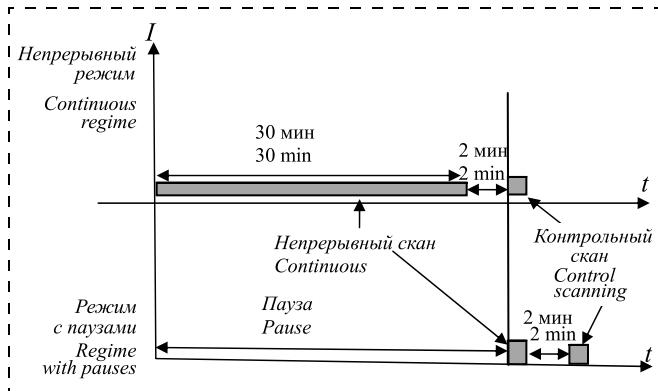


Рис. 1. Циклы облучения при сканировании в непрерывном режиме и с паузами (I — интенсивность; t — время). Продолжительность сканирования помечена темными прямоугольниками, время — в минутах. Видно, что число прерываний сканирования в обоих циклах равно двум

Fig. 1. Irradiation cycles in case of scanning in a continuous mode and with pauses (I — intensity, t — time). The duration of scanning is marked by dark rectangles, time is in minutes. It is visible, that the number of interruptions of scanning in both cycles is equal to two

из соседних участков. Поскольку область эмиссии МВЭ из поверхности намного шире сканируемого участка, то многие подвижные УВ частицы осаждаются на периферии этого участка и даже за границей сканируемой области. При этом рост пленки на самом участке сканирования замедляется вследствие уменьшения количества УВ частиц, достигающих этот участок. С остановкой сканирования (паузой) и прекращением эмиссии МВЭ подвижные УВ частицы заселяют область сканирования до равновесной концентрации. При возобновлении сканирования эти частицы опять осаждаются на поверхности, формируя новый слой пленки. В этих условиях степень контаминации определяется продолжительностью паузы между периодами сканирования.

В работе [3] это объяснение также подтверждено экспериментально в виде зависимости скорости осаждения пленки от характера прерывания режима сканирования (в высоковакуумном РЭМ S4800, Hitachi при энергии электронов 20 кэВ). В работе [3] режим 30-минутного непрерываемого сканирования выбранного участка поверхности — скана (без фиксации изображения) заканчивается двухминутной паузой, за которой следует однократное контрольное сканирование (скан) для оценки уширения выступа по изображению рельефной структуры. В режиме с паузами структура сканировалась коротким двухминутным сканом, за которым с паузой в 2 мин также следовал контрольный скан. Далее следовала продолжительная (~30 мин) пауза до повторения этой последовательности. Схема этих режимов сканирования представлена на рис. 1.

В результате экспериментов в работе [3] зафиксировано заметное различие в результатах контаминации выступов в указанных режимах скани-

рования: при непрерываемом сканировании изменение толщины пленки происходит намного медленнее. В описании постановочной части эксперимента это явление объяснено сокращением продолжительности паузы, в результате чего заселение сканируемого участка УВ частицами при непрерываемом сканировании, по представлению авторов, оказывается неполным (т.е. как и в работе [4]).

Однако в разделе обсуждения экспериментальных данных в работе [3] допущена логическая ошибка: различия в контаминации в разных режимах сканирования объяснены уже не различием в продолжительности времени между сканами, а различием в продолжительности самих сканов. И поскольку доза облучения в непрерывном режиме больше, то и нормированный на дозу прирост толщины пленки оказался меньше, чем в режиме сканирования с паузами. Таким образом, традиционное представление о том, что контаминация происходит в ходе сканирования, некритично применено к прерываемому варианту сканирования в условиях ограничения поверхностной диффузии УВ частиц, в результате чего оказалось, что геометрические параметры меры "...существенно зависят от характера набора дозы электронного облучения...".

Экспериментальное подтверждение логической ошибки в работе [3] представлено на рис. 2. На нем приведены те же данные изменения ширины верхнего основания (W) рельефной структуры в ходе облучения, что и в [3], но в зависимости не от дозы облучения, а от числа прерываний сканирований в прерывистом и непрерывном режимах. Из рис. 1

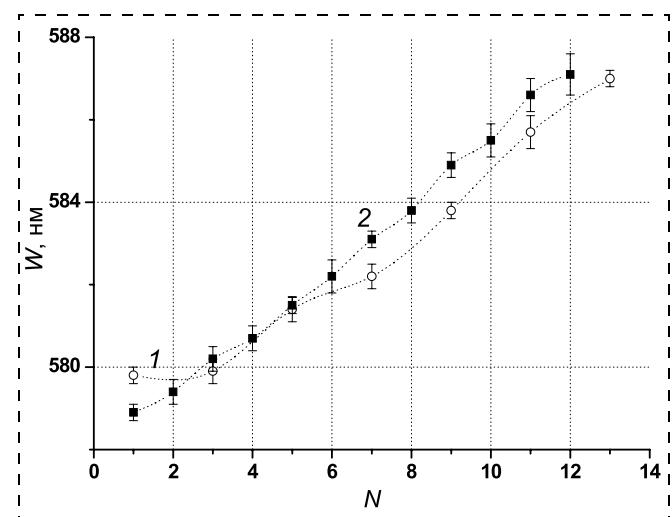


Рис. 2. Зависимости W от числа прерываемых сканирований N в непрерывном режиме с дозой 25,3 нКл/скан (1) и с паузами с дозой 0,62 нКл/скан (2). Видно, что кривые практически совпадают при отличии доз облучения почти в 40 раз

Fig. 2. Dependences of W on the number of interrupted scannings N in a continuous mode with a dose of 25,3 nC/scan (1) and with pauses with a dose of 0,62 nC/scan (2). It is visible, that the curves practically coincide, while the doses of irradiation differ almost 40 times

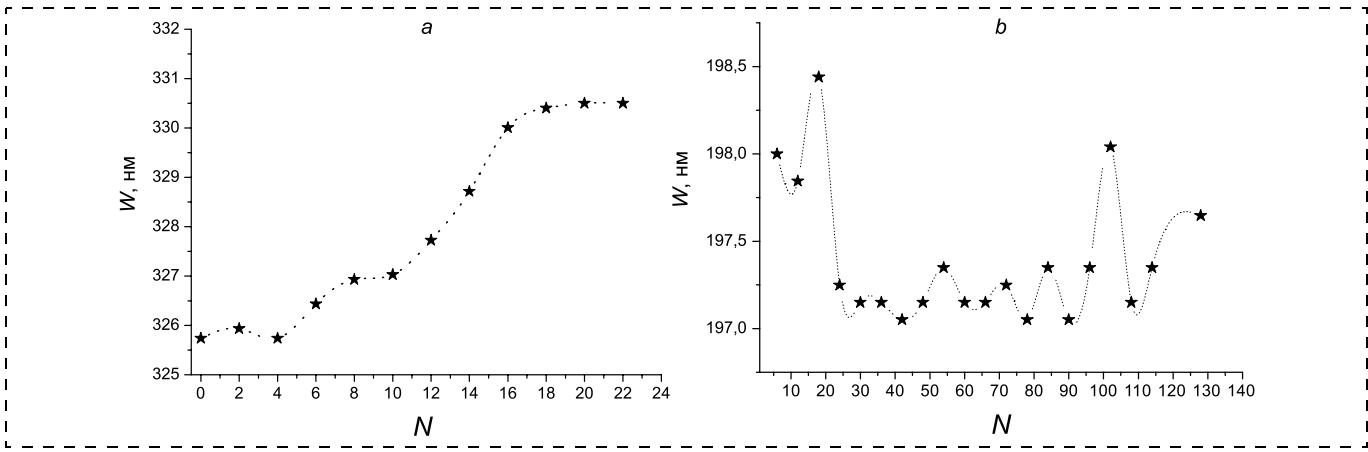


Рис. 3. Изменение W при многократном сканировании в режиме с паузами (а), то же, но в режиме без пауз (б)

Fig. 3. Change of W in case of a repeated scanning in the mode with pauses (a), in the mode without pauses (b)

видно, что число прерываний в обоих режимах сканирования одинаково.

Как видно, кривые почти совпадают при различии доз облучения на одно сканирование для них почти в 40 раз. Это доказывает, что влияющей величиной является не доза облучения, а число прерываний.

Из представленного эксперимента следует также, что поверхностная диффузия УВ частиц происходит относительно быстро, завершаясь за 2 мин после окончания сканирования и до начала следующего периода облучения. Из близости кривых на рис. 2 становится ясно, что за это время УВ частицы успевают заселить всю область сканирования до равновесной плотности поверхностной концентрации. Поэтому представление о том, что разный уровень контаминации при различных режимах сканирования объясняется разной полнотой заполнения зоны сканирования УВ частицами вследствие разной продолжительности пауз (что утверждается при описании постановочной части эксперимента в [3]), не соответствует действительности.

Важным выводом из заново обсужденного эксперимента следует то, что даже длительное сканирование структуры в высоковольтном РЭМ без наличия пауз может не приводить к контаминации ее поверхности. Этот вывод подтвержден нами в дополнительных экспериментах.

Эксперимент

На рис. 3, а представлены результаты измерения W после многократного его сканирования в РЭМ при режиме с паузами (прерываниями) и вообще без пауз (рис. 3, б). Сканирование проводили также в высоковакуумном РЭМ S4800 Hitachi при энергии электронов 20 кэВ и токе 40 пА. Продолжительность каждого скана и пауз между ними (в режиме с паузами) составляла по 2 мин. Из сопоставления кривых на рис. 3, а и б видно, как

слабо меняется ширина W при его сканировании в режиме без пауз по сравнению с изменениями ширины в режиме с паузами. Наведение контаминации было проведено дополнительно при токе эмиссии пучка 180 нА, и результаты подтвердили сделанные выше выводы, чего и следовало ожидать, поскольку поток МВЭ, блокирующий продвижение поверхностных УВ частиц на участок сканирования, должен был в этом случае увеличиться. Вычисление размеров проводили с использованием программы обработки РЭМ-изображений [5]. Воспроизводимость РЭМ-измерений при этом составляла десятые доли нанометра (в выборке по всем строкам изображения структуры).

Как видно, даже при 140 непрерываемых сканированиях ширина W практически не изменилась. Это подтверждает, что в таком режиме сканирования происходит полная блокировка диффузии поверхностных УВ частиц к участку сканирования.

Автор выражает благодарность А. Ю. Озерину за скрупулезное проведение многочисленных экспериментов по контаминации тест-объектов в РЭМ.

Список литературы

1. Neal S., Tung M., Scott B., Ronald V. A Study of the effectiveness of the removal of hydrocarbon contamination by oxidative cleaning inside the SEM // Microscopy and Microanalysis. 2002. Vol. 8. Supplement 2. P. 720—721.
2. Михуткин А. А., Митюхляев В. Б. Баймухаметов Т. М. и др. Трехмерная реконструкция поверхности по данным РЭМ // XIX Российской симпозиум по РЭМ и аналитическим методам исследований: тезисы докладов. Черноголовка. С. 320.
3. Гавриленко В. П., Митюхляев В. Б., Раков А. В. и др. Влияние контаминации в РЭМ на профиль рельефных элементов нанометрового диапазона // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 2. С. 2—6.
4. Amman M., Sleigh J. W., Lombardi D. R. Atomic force microscopy study of electron beam written contamination structure // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. N. 14 (1). P. 54—62.
5. Программа обработки и анализа изображений микроскопов, программная платформа NDPL. 2009. URL: <https://yadi.sk/i/YtOL8GEid9nK4>.

Dependence of the Relief Structure Contamination on a SEM Scanning Regime

As a result of scanning of a relief structure in SEM a contamination film appears on its surface. The film changes the width of the relief structure, but this is highly undesirable in the nanometrology, so the changes of the width occur due to multiple scanning of the same site. The work is focused on the restriction of contamination due to simple means. So, the results of the previous experiments revealing the growth features of the contamination films are interpreted at a fresh look. As a result it turns out that the contamination of the films' growth is not determined by the dose of the electron beam irradiation, but depends on the quantity of the interruptions or pauses of that irradiation. Additional experiments with more than 130 scanning cycles of irradiation without pauses were fulfilled without any indications of contamination.

Keywords: nanometrology, relief structure, SEM, scanning regime, contamination, hydrocarbon particles, surface diffusion

Even in high-vacuum scanning electronic microscope (SEM) on the scanned surface a hydrocarbonic contamination film is formed. As a result of the sedimentation of the film the relief structure can change the linear dimensions. For SEM nanometrology this is harmful not only because it changes the initial values of the width of the relief structure — measures. In metrology there is a necessity for a repeated verification of a measure on the certified site of the measure, therefore, each verification can change monotonously its width (unlike a single change of the size of the scanned relief element in a microcircuit). Cleaning of the plate's surface from the contamination is possible in the oxygen plasma [1]. However, this can lead to a modification of the initial profile of the relief structure and its geometrical sizes [2]. Measure verification is possible on those of its sites, which have not been subjected to scanning earlier, however this leads to the necessity of numerous measure certifications, which can be not less expensive, than the manufacture of the relief structures.

Literature presents rather simple ways to change the influence of the contamination on the relief structures by selection of a mode of their scanning. We will analyze the publications. In [3] the intensity of growth of the contamination film is investigated by the change of the width of the top basis of the relief structures after their repeated and prolonged scanning in SEM. The work announced a discovery of a curious phenomenon: the change of the width as a result of contamination to a great extent, "...more than by an order ... for the set dose of irradiation", depends on the pauses in scanning of the ledges. The discovered phenomenon is not really new. The laws of the growth of the contamination films on a flat surface of the samples were rather well investigated already in [4]. It was experimentally demonstrated there that the thickness of the contamination films depended on the duration of the pauses between the scans (here a scan is the procedure of formation of the image of the investigated surface as a result of its uninterrupted scanning by an electron beam). It was also discovered that at short pauses the contamination in

the centre of the scanned site could be less, than at its edges.

In [4] an explanation was also found for the phenomenon and a model of its description was offered. The film sedimentation occurs during an attachment of the hydrocarbonic (HC) particles moving along the surface, to this surface during their interaction with the slow secondary electrons (SSE) emitted by the surface. Issue of SSE from the surface occurs as a result of scattering of the primary falling electronic beam in the substrate material.

Sedimentation of HC particles on the scanned site of the surface causes constant inflow of the mobile HC particles on this site from the neighboring ones. Since the area of SSE emission from the surface is much wider than the scanned site, many mobile HC particles are deposited on the periphery of this site and even beyond the scanned area. On the scanned site the film growth is slowed down owing to reduction of the quantity of HC particles reaching it. After a stop of scanning (pause) and termination of SSE emission the mobile HC particles occupy the area of scanning up to the concentration of equilibrium. After a renewal of scanning the particles are again deposited on the surface, forming a new film layer. In those conditions the degree of contamination is determined by the duration of the pause between the scanning periods.

In [3] this explanation is confirmed experimentally in the form of the dependence of the speed of sedimentation of a film on the character of interruption of the mode of scanning (in high-vacuum SEM S4800, Hitachi, at the energy of electrons of 20 keV). In [3] the mode of 30-minute uninterrupted scanning of the selected site of the surface — scan (without fixation of the image) comes to an end with a two-minute pause, which is followed by a single control scanning (scan) for estimation of widening of a ledge by the image of the relief structure.

In the mode with pauses the structure was scanned by a short two-minute scan, which after a 2-minute pause, was followed by the control scan. Then, there was a long (~30 min) pause, prior to the sequence rep-

etition. The scheme of the modes of scanning is presented in fig. 1.

As a result of the experiments in [3] an appreciable distinction was recorded in the results of contamination of the ledges in the specified modes of scanning: during an uninterrupted scanning the change of the thickness of a film occurred much more slowly. In the description of the production part of the experiment this phenomenon was explained by the reduction of the duration of a pause, due to which, according to the authors, occupation of the scanned site by HC particles during an uninterrupted scanning appeared to be incomplete, just like in [4].

However, in the section of discussion in [3] a logical error was made: the distinctions in contamination in different modes of scanning were already explained not by the differences in duration of time between the scans, but by distinctions in the durations of the scans. Since in a continuous mode the irradiation dose is more, the norm of the gain of the film thickness per a dose appears less, than in the mode of scanning with pauses. Then the traditional opinion that the contamination occurs during scanning was noncritically applied to the interrupted version of scanning in the conditions of restriction of the surface diffusion of the HC particles. As a result, it turned out that the geometrical parameters of a measure "...essentially depend on the character of accumulation of the dose of electronic irradiation...".

An experimental proof of the logical error in [3] is presented in fig. 2. It presents the same changes of the width of the top basis W of the relief structure during irradiation, as given in [3], but in dependence not on the irradiation dose, but on the number of interruptions of scannings in the interrupted and continuous modes. In fig. 1 it is visible, that the number of interruptions in both modes of scanning is identical. The curves almost coincide, while for them there is a difference of almost 40 times in the doses of irradiation per one scanning. This proves that the influencing value is not the irradiation dose, but the number of interruptions.

From the experiment it also follows, that the surface diffusion of the HC particles occurs rather quickly, coming to the end in 2 min after termination of scanning and prior to the beginning of the next period of irradiation. From the affinity of the curves in fig. 2 it is clear, that in this period the HC particles manage to occupy all the scanning area up to the equilibrium density of the surface concentration. Therefore, the idea that different levels of contamination at various modes of scanning are explained by different completeness of filling of the zone of scanning by the HC particles owing to different duration of pauses (as the description of the production part of the experiment in [3] says), does not correspond to reality.

An important conclusion from the discussed experiment is that even a prolonged scanning of the structure in a high-voltage SEM without pauses may not lead to contamination of the surface of this structure. This conclusion was confirmed by our additional experiments.

Experiment

Fig. 3, *a* presents the results of measurement W as a result of its multiple scanning in SEM in the mode with pauses (interruptions) and without any pauses (fig. 3, *b*). Scanning was also done in high-vacuum SEM S4800 Hitachi at the energy of electrons of 20 keV and current of 40 pA. The duration of every scan and pauses between them (in the mode with pauses) was 2 min. Comparison of the curves in fig. 3, *a* and *b* shows, how little the ledge width changes at its scanning in the mode without pauses compared with the measurements of the width in the mode with pauses. Induction of contamination was additionally done at the current emission of beam of 180 nA, and, as it was expected, the results confirmed the drawn conclusions, because in this case the flow of SSE blocking the advancement of the surface HC particles to the site of scanning should have increased. Calculation of the dimensions was done with the use of the program for processing of SEM images [5]. At that, the reproducibility of the SEM measurements was equal to the tenth shares of a nanometer (in sampling in all the lines of the image of the structure).

As one can see, even in case of 140 uninterrupted scannings the width W practically did not change. This proves that in this mode of scanning a full blocking of the diffusion of the surface HC particles to the scanning site takes place.

The author expresses his gratitude to A. J. Ozerin for the scrupulous and numerous experiments concerning the contamination of the test-objects in SEM.

References

1. Neal S., Tung M., Scott B., Ronald V. A Study of the effectiveness of the removal of hydrocarbon contamination by oxidative cleaning inside the SEM, *Microscopy and Microanalysis*, 2002, vol. 8, Supplement 2, pp. 720–721.
2. Mikhutkin A. A., Mit'ukhlyayev V. B., Baimukhamedov T. M. et al. Trekh-mernaya rekonstruktsiya po dannym REM, *XIX Rus. Symposium po REM and analyticheskim metodam issledovanii. Chernogolovka. Tesisi*, p. 320.
3. Gavrilenko V. P., Mit'ukhlyayev V. B., Rakov A. V. et al., Vliyanie kontaminatsii v REM na profil rel'efnoi strukturi v nanometrovom diapazone, *Nano and mikrosistemnaya tekhnika*, 2011, no. 2, pp. 2–6.
4. Amman M., Sleigh J. W., Lombardi D. R. Atomic force microscopy study of electron beam written contamination structure, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1996, no. 14 (1), pp. 54–62.
5. Programma obrabotki i analiza izobrazhenii mikroskopov, programmnaya platforma NDPL. 2009. URL: <https://yadi.sk/i/YtOL8GEid9nK4>.

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

УДК 6-022.532

И. А. Пронин¹, канд. техн. наук, доц., e-mail: pronin_i90@mail.ru; Н. Д. Якушова¹, аспирант,
А. А. Карманов¹, ст. преподаватель, И. А. Аверин¹, д-р техн. наук, проф., зав. каф.,
В. А. Мошников^{2,3}, д-р физ.-мат. наук, проф.

¹ Пензенский государственный университет (г. Пенза, Россия)

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

МОДЕЛЬ СБОРКИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ И ИЕРАРХИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ПРОЦЕССАХ

Поступила в редакцию 03.02.2016 г.

Разработана упрощенная модель с небольшим набором характеристических эффективных параметров, позволяющая адекватно описать рост наночастиц в золях. Эффективные параметры зависят от совокупности технологических факторов и, как правило, являются скрытыми, но тенденция их изменения позволяет реализовывать предсказательные функции модели.

Ключевые слова: золь-гель-технология, наноматериалы, поликонденсация, материалы с иерархической структурой

Современные принципы материаловедения характеризуются тем, что материалы с необычными свойствами можно сформировать изnanoэлементов, собранных в иерархические структуры, а при этом сами nanoэлементы могут иметь различную природу: быть кристаллическими, аморфными, фрактальными [1]. Свойства таких объектов зависят от условий роста и эволюции, а наносистемы могут отличаться иерархией, связывающими композитами, nanoструктурой интерфейсных областей между частицами. Развитие такого материаловедческого подхода, несмотря на значительные успехи за последние годы, содержит много нерешенных задач в области синтеза наночастиц, сборки из них наносистем, их диагностики и приборных реализаций. Из научных проблем прежде всего необходимо выделить модельные представления, в которых скрытые параметры могут приводить к предсказанию особенностей получения nanoэлементов и появления новых кооперативных свойств. Поэтому целью работы явилась разработка физико-химических моделей создания nano-композитных и иерархических структур для различных технических применений в рамках золь-гель-метода.

Промоделируем формирование коллоидных частиц оксида цинка на ранних этапах созревания золей. Будем считать, что в этом случае сборка частиц описывается в рамках модели диффузионно-лимитированной агрегации (*DLA*), продуктом которой является агрегат Виттена—Сандера с фрактальной размерностью *D*. В рамках модели Виттена и Сандера разработана программа [2] визуализации роста агрегата. Рост кластера происходит за счет случайного блуждания частиц, выпущенных с окружности радиусом *R*₁, на квадратной решетке и последующего их прикрепления в случае касания с кластером. В результате, после многократного повторения данного процесса формируется фрактальный агрегат, число частиц *N*_f в котором связано с

радиусом инерции *R*_g выражением $N_f = \zeta \left(\frac{R_g}{a_0} \right)^D$, где ζ — префактор; *a*₀ — размер мономера. На более поздних этапах созревания преимущественно осуществляется кластер-кластерная агрегация [3] с продолжающимся процессом "кластер—частица" [4], при которой частицы, образовавшиеся на первом этапе, формируют иерархическую структуру.

Эволюция роста может приводить к структурам перколоционного типа [5], но чаще формируются лабиринтные структуры вследствие спинодального распада [6].

Математическое моделирование процессов гидролиза и поликонденсации в золях достаточно затруднено, поскольку гидролитическая поликонденсация является сложным параллельно-последовательным процессом, многие стадии которого, особенно ранние, обратны, например, за счет протекания реэтерификации и алкоголиза [7, 8]. Поэтому воспользуемся подходом, предложенным в работе [9]. Упрощенно будем считать, что скорость убыли концентрации молекулярных прекурсоров $-\frac{dN'}{dt}$ — реакция псевдопервого порядка, т.е.

$$-\frac{dN'}{dt} = kN', \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции гидролиза. Ее зависимость от температуры можно представить в виде уравнения Аррениуса:

$$k = A' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где A' — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

Решением уравнения (1) является экспоненциальная функция вида:

$$N'(t) = N'_0 \exp(-kt), \quad (3)$$

где N'_0 — начальная концентрация молекулярного прекурсора.

Скорость коагуляции описывается в рамках теории быстрой коагуляции Смолуховского. Тогда скорость убыли гидролизовавшихся частиц за счет процессов поликонденсации $-\frac{dc}{dt}$ можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^2, \quad (4)$$

где $K = \frac{4k_b T}{3\eta}$ — константа быстрой коагуляции; k_b — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; η — вязкость золя. Решением дифференциального уравнения (4) является гиперболическая функция времени:

$$c(t) = \frac{c_0}{Kc_0 t + 1}, \quad (5)$$

где c_0 — начальная концентрация гидролизовавшихся частиц.

Для совместного решения уравнений (3) и (5) и учета возможности протекания параллельно-последовательных процессов сделаем ряд допущений, аналогичных представленным в работе [10]: разобьем время протекания процессов гидролитической поликонденсации на интервалы δt ; будем считать, что внутри каждого интервала происходят только процессы поликонденсации в соответствии с функцией (5); в начале каждого интервала вбрасывается некоторое количество мономеров с концентрацией Δ_i , сформировавшихся путем гидролиза в соответствии с выражением (3) на $(i-1)$ -м интервале [11]. Тогда концентрацию мономеров, вбрасываемых в момент времени $i \cdot \delta t$ и сформированных за предшествующий интервал δt , можно определить по формуле (рис. 1, а):

$$\Delta_i = N'_0 (\exp(-k(i-1)\delta t) - \exp(-ki\delta t)). \quad (6)$$

С учетом этого, концентрация агрегатов в золе к началу $(i+1)$ -го момента времени будет иметь вид (рис. 1, б):

$$c_{i+1} = \frac{c_i + \Delta_i}{K(c_i + \Delta_i)\delta t + 1}. \quad (7)$$

На нулевом отрезке времени не происходит процессов поликонденсации, $c_0 = 0$, а концентрация гидролизовавшихся мономеров к началу первого отрезка времени составит $\Delta_1 = N'_0 (1 - \exp(-k\delta t))$.

Для моделирования кинетики роста агрегатов в золе будем считать, что среднее число частиц в агрегате в момент времени t определится как $\bar{N} = \frac{c_0}{c(t)}$, а фрактальная размерность агрегата на ранних этапах формирования золей соответствует размерности трехмерного агрегата Виттена—Сан-

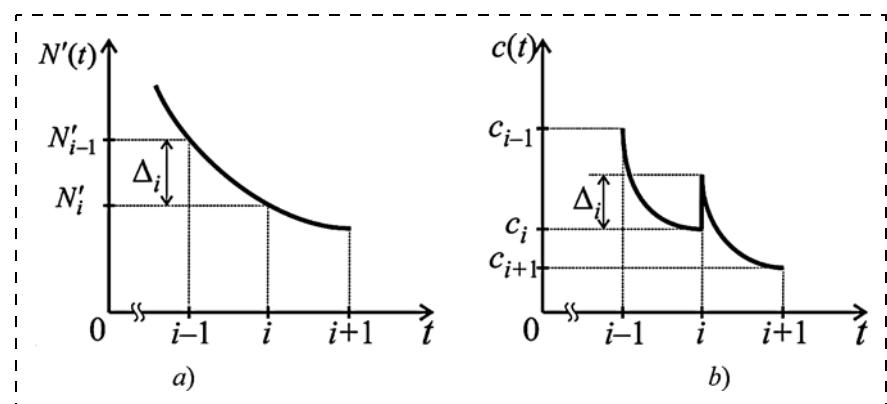


Рис. 1. Модель гидролитической поликонденсации
Fig. 1. Model of hydrolytic polycondensation

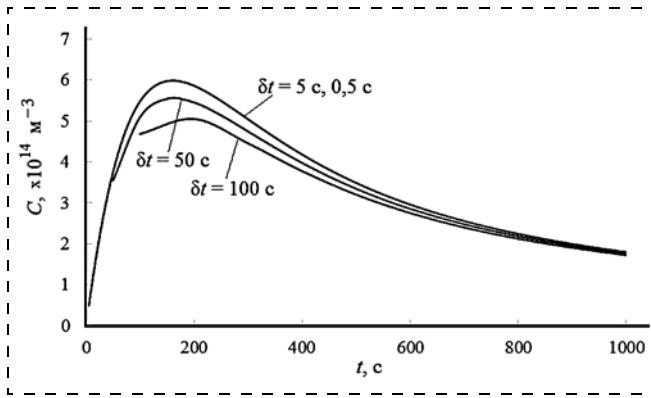


Рис. 2. Временные зависимости концентрации агрегатов для различных значений δt

Fig. 2. Time dependences of the concentration of aggregates for different δt

дера. Тогда средний размер агрегата \bar{d} можно найти из соотношения:

$$\bar{d} = \alpha' d_0 \bar{N}^{1/D}, \quad (8)$$

где α' — коэффициент, отражающий переход массового фрактала в поверхностный (в первом приближении $\alpha' = 1$); d_0 — размер мономера.

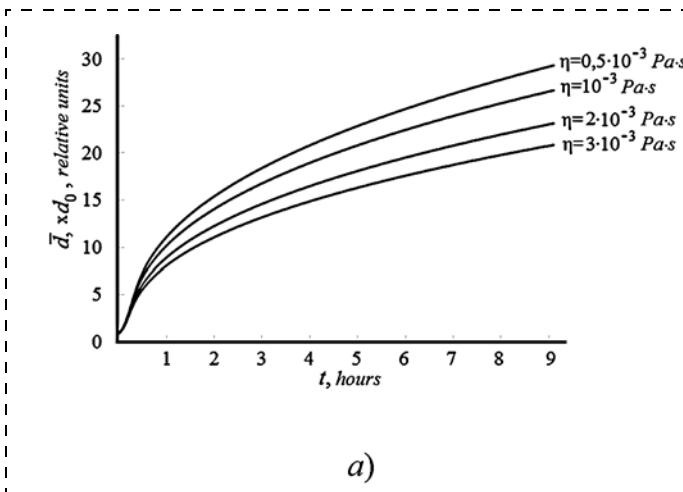
Совместное численное решение уравнений (6)–(8) даст временные зависимости концентрации агрегатов в золе и размера среднего агрегата. На рис. 2 представлены временные зависимости концентрации агрегатов в золе для различных значений δt (для расчета в качестве прекурсоров были выбраны двухводный ацетат цинка и 2-бутанол). Начальная концентрация ацетата цинка составляла 10^{15} м^{-3} , значение константы скорости гидролиза k выбрано 10^{-2} с^{-1} в соответствии с данными, представленными для гидролиза ацетата цинка в 2-бутаноле [12].

Анализ графиков показывает, при выборе $\delta t < 5$ с рассчитанные зависимости практически неотличимы друг от друга. Таким образом, интервал времени для моделирования следует выбирать в диапазоне $t \leq 1/20k$. График, выходящий из нуля, представляет собой зависимость с максимумом. При малых значениях времени концентрация агрегатов возрастает в связи с процессом гидролиза, происходящим с большой скоростью. С течением времени гидролиз замедляется в результате разбавления раствора ацетата цинка и убывающий характер кривой определяется процессами поликонденсации. При увеличении исходной концентрации $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ участок возрастания функции становится меньше и при реальных концентрациях реагентов пренебрежимо мал по сравнению с участком убывания.

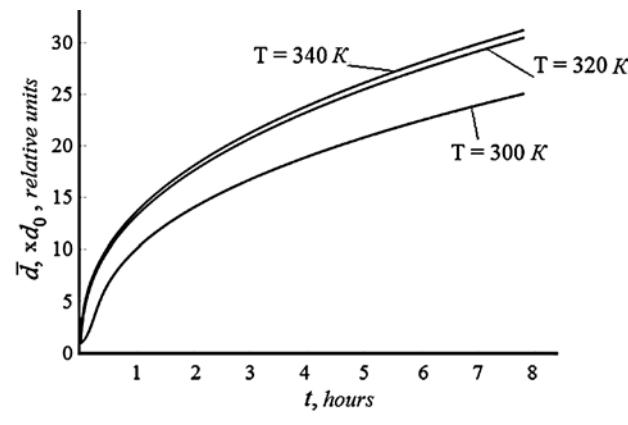
В рамках разработанной модели проанализируем влияние вязкости среды и температуры процессов созревания золя на скорость роста кластеров.

На рис. 3, а представлены зависимости относительного размера агрегатов от времени созревания при различных значениях вязкости золя. Анализ графика показывает замедление роста при увеличении вязкости. Это связано с обратной зависимостью константы коагуляции от вязкости $K = \frac{4k_b T}{3\eta}$. При этом замедляются процессы поликонденсации.

Экспериментальное исследование полученных результатов проводили на системах "вода — этанол ($\eta = 1,096 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) — тетраэтоксисилан"; "вода — бутанол-1 ($\eta = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) — тетраэтоксисилан"; "вода — бутанол-2 ($\eta = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) — тетраэтоксисилан". Из литературных источников известны параметры этих систем, используемые в



a)



b)

Рис. 3. Кинетика роста агрегатов при различной вязкости золя (а) и разной температуре созревания (б)

Fig. 3. Growth kinetics of aggregates at various viscosity of the sol (a) and ripening temperature (b)

разработанной модели, что существенно упрощает количественные расчеты.

На рис. 4 (см. третью сторону обложки) изображены АСМ-снимки поверхности пленок, полученных методом центрифугирования золя на кремниевые монокристаллические подложки при одинаковых условиях. Время созревания золя при комнатной температуре — 24 ч, пленки отожжены при 550 °C.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с разработанными модельными представлениями созревания золей. Максимальный средний размер зерна был получен для системы "вода — этанол — тетраэтоксисилан" (~400 нм), обладающей минимальной вязкостью. Минимальный размер зерна получен для системы "вода — бутанол-2 — тетраэтоксисилан" (~200 нм), вязкость которой максимальна.

Рассмотрим влияние температуры созревания золя на средний размер агрегатов в рамках разработанной модели. Отметим, что рост температуры будет способствовать увеличению константы скорости реакции гидролиза согласно уравнению Аррениуса (2), а также увеличивать константу коагуляции K . Оба эти процесса приведут к ускорению роста агрегатов.

На рис. 3, b представлены зависимости кинетики роста агрегатов при различных температурах созревания золей. Повышение температуры приводит к увеличению скорости роста агрегатов.

Экспериментальное исследование полученного закона было проведено на примере системы "вода — этанол — тетраэтоксисилан". Оба золя были приготовлены при одинаковых условиях и имели идентичный состав. Температура созревания первого 25 °C, второго 50 °C, нагрев проводили на водяной бане. Время созревания — 60 мин. Пленки были нанесены на кремниевые подложки методом центрифугирования и отожжены при 550 °C. На рис. 5 (см. третью сторону обложки) представлена структура пленок, полученная методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме.

Видно, что при повышении температуры созревания, средний размер кристаллитов увеличивается и уменьшается их концентрация на единице площади подложки. Это говорит об ускорении процессов гидролитической поликонденсации.

Таким образом, использование разработанной упрощенной модели с небольшим набором характеристических эффективных параметров позволяет адекватно описать реальные зависимости [13]. Эти эффективные параметры, безусловно, зависят от совокупности технологических факторов и, как правило, являются скрытыми, но тенденция их изменения позволяет реализовывать предсказательные функции модели.

Часть работ, связанная с разработкой моделей, выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания ПГУ № 2014/151 (код проекта 117), а также госзадания СПбГЭТУ "ЛЭТИ" № 16.2112.2014/K (проектная часть).

Часть работ, связанная с исследованием структуры образцов, выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00053 мол_a.

Список литературы

1. Пронин И. А. Физико-химические особенности формирования иерархическихnanoструктур для сенсорных элементов: дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ "ЛЭТИ". Санкт-Петербург, 2015, 183 с.
2. Аверин И. А., Карманов А. А., Мурашкин С. В., Пронин И. А. Моделирование образования фрактальных агрегатов в золь-гель системах: Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2013618617 от 12 сентября 2013 г.
3. Конопанова И. Е., Мoshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fractally Aggregated Micro- and Nanosystems Synthesized from Sols // Glass Physics and Chemistry. 2014. Vol. 40. N. 2. P. 190—202.
4. Shishov M. A., Moshnikov V. A., Sapurina I. Yu. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure // Chemical Papers. 2013. Vol. 67, no. 8. P. 909—918.
5. Moshnikov V. A., Nalimova S. S., Seleznev B. I. Gas-sensitive layers based on fractal-percolation structures // Semiconductors. 2014. Vol. 48, no. 11. P. 1499—1503.
6. Мошников В. А., Грачева И. Е., Пронин И. А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. 2011. № 2. С. 46—54.
7. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов. 2-е изд. СПб.: Элмор, 2008. 225 с.
8. Коршак В. В., Козырева Н. М. Поликонденсация: учеб. пособие. М.: Изд-во МХТИ им. Менделеева, 1984. 81 с.
9. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method $\text{SiO}_2-\text{Me}_x\text{O}_y$ nanocomposites // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 235. P. 835—840.
10. Пронин И. А. Исследование потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов $\text{ZnO}/\text{ZnO}-\text{Me}$, $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Fe}$ // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 8. С. 46—64.
11. Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Карманов А. А. Особенности структурообразования и модели синтеза нанокомпозитных материалов состава $\text{SiO}_2-\text{Me}_x\text{O}_y$, полученных с помощью золь-гель-технологии // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 8. С. 3—7.
12. Gattorno G. R., Soberanis O. E., Domnguez G. O. Nucleation and Growth of ZnO Nanoparticles in Alcohols. Force-Hydrolysis vs Self-Hydrolysis // Meet. Abstr. 2006. Vol. 38. P. 1734.
13. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel-technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films // Sensors and Actuators A: Physical. 2014. Vol. 206. P. 88—96.

Assemblage Model of the Nanocomposite and Hierarchical Nanostructures in the Sol-gel Processes

The article is devoted to modeling, simulation and experimental verification laws of the origin and evolution of single nanoobjects in sols, including the management of their size, concentration and fractal. At the same time highlighted predetermined a pattern that describes the change of concentration of nucleation centers and the decrease in the number of monomers in the sol-gel transition. It has been shown that an adequate description of the real dependencies can be achieved using a simplified model of a small amount of effective parameters that depend on a combination of technological factors which are typically hidden but their tendency changes allow to implement predictive model function. As developed by nucleation model and changes in the concentration of individual nanoobjects has predictive properties, it can be used effectively to optimize the processes of formation of nanosystems by changing such effective parameters such as the viscosity of the sol and its maturation temperature. Experimental study of the effect of sols ripening temperature on the evolution and growth of nanoobjects was carried out by the example of the system "water — ethanol — tetraethoxysilane". All solutions were prepared under identical conditions and had identical composition but ripened at different temperatures. It was found that an increase in the average size of the primary nanoobjects ripening temperature increases and, consequently, reduces their concentration per unit area of substrate. An adequate description of the results has also been achieved by using a simplified model developed, including a small number of variables. These variables ("effective parameters") certainly depend on a combination of technical factors and, as a rule, are hidden, but the trend of change allows us to implement predictive models functions.

Keywords: sol-gel technology, nanomaterials, polycondensation, materials with hierarchical structure

The material science is characterized by the fact that the materials with unusual properties can be formed from nanoelements collected in the hierarchical structures, at this, the nanoelements can be of different nature: crystalline, amorphous, fractal [1]. The properties of objects depend on the conditions of growth and evolution, and the nanosystems can differ by hierarchy, linking composites, nanostructure of the interfaces between the particles. Development of this approach, despite the significant progress, contains a lot of unsolved problems in the field of nanoparticle synthesis, assembly of these systems, diagnostics and device implementations. First of all, the model representations should be allocated, in which hidden parameters can lead to prediction of the features of nanoelements obtainment and the emergence of new properties. Therefore, the purpose of the article is the development of physical-chemical models of nanocomposites and hierarchical structures creating for various applications within the sol-gel method.

Let us to model formation of the colloidal particles of zinc oxide in the early stages of sols ripening. In this case, the assembly of particles is described by the model of diffusion-limited aggregation (DLA), the product of which is the aggregate of Witten-Sander with fractal dimension D. The program was developed within the model [2] for imaging of aggregate growth. The increase was due to the random walk of particles released from a circle of radius R_1 on a square lattice and their subsequent attachment in the case of contact with the cluster. After multiple repetitions the fractal

aggregate is generated, the number of particles N_f is associated with a radius of gyration R_g by the expression

$$N_f = \varsigma \left(\frac{R_g}{a_0} \right)^D$$
, where ς — prefactor; a_0 — a size of the monomer. Cluster-cluster aggregation occurs in the later stages of ripening [3], at which the ongoing process of "cluster-particle" [4], in which the particles formed in the first stage form a hierarchical structure. Evolution of growth may lead to a percolation-type structures [5], but more often the labyrinth structure are formed due to spinodal decomposition [6].

Simulation of hydrolysis and polycondensation in the sols is quite difficult because the hydrolytic polycondensation is a difficult parallel-sequential process, many of which stages, especially early, are reversible, for example, by alcoholysis and reesterification [7, 8]. Let us use the approach proposed in [9]. Simplistically, we assume that the decrease rate of the concentration of molecular precursors $-\frac{dN'}{dt}$ — pseudo-first-order reaction, i.e.,

$$-\frac{dN'}{dt} = kN', \quad (1)$$

where k — the rate constant for the hydrolysis reaction. Its dependence on the temperature can be represented by the Arrhenius equation:

$$k = A' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

where A' — the pre-exponential factor, which does not depend on the temperature; E_a — activation energy; R — universal gas constant.

A solution of equation (1) is an exponential function of the form:

$$N'(t) = N'_0 \exp(-kt), \quad (3)$$

where N'_0 — the initial concentration of the molecular precursor.

The coagulation rate is described by the theory of rapid coagulation Smoluchowski. Then the rate of decline of the hydrolyzed particles due to condensation can be written as:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^2, \quad (4)$$

where $K = \frac{4k_b T}{3\eta}$ — the constant of rapid coagulation; k_b — the Boltzmann constant; T — absolute temperature; η — the viscosity of the sol. Solutions of differential equation (4) is a hyperbolic function of time:

$$c(t) = \frac{c_0}{Kc_0 t + 1}, \quad (5)$$

where c_0 — the initial concentration of the hydrolyzed particles.

For joint solution of equations (3) and (5) and taking into account the possibility of parallel-sequential processes, we make a number of assumptions similar to those presented in [10]: divide the time course of the hydrolytic polycondensation at intervals δt ; we assume that within each interval only polycondensation occur in accordance with the function (5); in the beginning of each interval δt_i , a certain amount of monomers, concentration Δ_i , formed by hydrolysis in accordance with the expression (3) on $(i - 1)^{\text{th}}$ interval is thrown in the reaction mixture [11]. Then, the concentration of monomers throwing in at the time of $i\delta t$ and formed for the preceding interval δt can be calculated as follows (fig. 1, a):

$$\Delta_i = N'_0 (\exp(-k(i - 1)\delta t) - \exp(-ki\delta t)). \quad (6)$$

With this in mind, the concentration of aggregates in the sol in the beginning of the $(i + 1)^{\text{th}}$ point in time will have the form (fig. 1, b):

$$c_{i+1} = \frac{c_1 + \Delta_i}{K(c_i + \Delta_i)\delta t + 1}. \quad (7)$$

At zero time interval the polycondensation does not occurs, $c_0 = 0$, and the concentration of hydrolyzed monomers to the beginning of the first time interval will be $\Delta_1 = N'_0(1 - \exp(-k\delta t))$.

To model the kinetics of aggregates growth in the sol, we assume that the average number of particles in the aggregate at time t is defined as $\bar{N} = \frac{c_0}{c(t)}$, and the fractal dimension of the aggregate in the early stages of the sol corresponds to the dimension of the three-dimensional assembly of Witten-Sander. Then, the average size of the aggregate can be found from the relationship:

$$\bar{d} = \alpha' d_0 \bar{N}^{1/D}, \quad (8)$$

where α' — the factor reflecting the shift in mass fractal into surface (in a first approximation $\alpha' = 1$); d_0 — the size of the monomer.

The joint solution of equations (6)–(8) give the time dependence of the concentration of aggregates in the sol, and the average size of an aggregate. Fig. 2 shows the time dependence of the concentration of aggregates in the sol for different values of δt (for calculation dihydrate zinc acetate and butanol-2 were chosen as precursors). The initial concentration of zinc acetate was 10^{-15} m^{-3} , the hydrolysis rate constant $k = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ in accordance with the data given for the hydrolysis of zinc acetate in butanol-2 [12].

The analysis of the graphs shows that when choosing $\delta t < 5$, the calculated dependences virtually indistinguishable from each other. Thus, the time interval for simulation should be chosen in a range of $t \leq 1/20k$. Schedule going out the zero represents the relationship with a maximum. For short times, the concentration of aggregates increases due to hydrolysis that occurs at high speed. Over time, the hydrolysis is slowed as a result of dilution of zinc acetate, and the decreasing character of a curve is determined by polycondensation. With an increase in the initial concentration $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ the part of increasing function becomes less and the actual concentrations of reactants is negligible compared with the portion of the decrease.

In terms of the model we analyze the effect of the viscosity of the medium and the sol ripening temperature on the rate of growth of clusters.

Fig. 3, a shows the dependencies of the relative sizes of aggregates on time of ripening with various sol viscosity. An analysis of the graph shows the growth retardation with increasing viscosity. This is due to an inverse relationship of coagulation constant from viscosity $K = \frac{4k_b T}{3\eta}$. At the same time the polycondensation slowing down.

Experimental research of the results was carried out on the systems "water — ethanol ($\eta = 1,096 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) — tetraethoxysilane", "water — butanol-1 ($\eta = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) — tetraethoxysilane", "water — butanol-2 ($\eta = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) — tetraethoxysilane".

Known parameters of these systems used in the developed model, which simplifies the quantitative calculations.

Fig. 4 (see the 3-rd side of cover) shows AFM images of films surface obtained by centrifugation of a sol on monocrystalline silicon substrates under the same conditions. Aging time of sol at room temperature — 24 hours, the films annealed at 550 °C.

The results are in good agreement with the developed model representations of sols ripening. The maximum average grain size is obtained for the system "water — ethanol — tetraethoxysilane" (~400 nm), having the minimum viscosity. The minimum grain size is obtained for the systems "water — butanol-2 — tetraethoxysilane" (~200 nm), having the maximum viscosity.

Consider the affection of sol ripening temperature on the average size of the aggregates in the developed model. Note that the increase in temperature will increase the rate of constant of the hydrolysis reaction according to the Arrhenius equation (2). It will also increase the coagulation constant K. Both these processes lead to faster growth of aggregates.

Fig. 3, b shows the dependencies of the kinetics of aggregates growth at various temperatures of sols ripening. Increasing of the temperature increases the rate of growth of aggregates.

The experimental study of the obtained law was carried out on the example system "water — ethanol — tetraethoxysilane". Both sols were prepared under identical conditions and had identical composition. The ripening temperature of the first sol — 25 °C, of the second — 50 °C, the heating was performed in a water bath. Ripening time — 60 min. The films deposited on silicon substrates by centrifuging and annealed at 550 °C. Fig. 5 (see the 3-rd side of cover) shows the structure of films obtained by atomic force microscopy in tapping mode.

We see that with increase of the ripening temperature, the average crystallite size increases and decreases their concentration per unit area of substrate. It indicates the acceleration of hydrolytic polycondensation.

Thus, use of a developed simplified model with a small set of characteristic effective parameters allows to adequately describe real dependences [13]. These parameters, of course, depend on a combination of technical factors and, as a rule, are hidden, but the trend of its change allows us to implement predictive functions of the model.

Part of the work on the development of models was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the basic part of state task for Penza State University № 2014/151

(project code 117) and state task for Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" № 16.2112.2014/K (design section).

Some studies on the structure of the samples was supported by The Russian Foundation for Basic Research within the framework of the research project number 16-32-00053 mol_a.

References

1. Pronin I. A., *Fiziko-himicheskie osobennosti formirovaniya ierarhicheskikh nanostruktur dlya sensornyh elementov*, Dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tekhn. nauk, SPbGETU, "LETI". Sankt-Peterburg, 2015, 183 p.
2. Averin I. A., Karmanov A. A., Murashkin S. V., Pronin I. A., *Modelirovaniye obrazovaniya fraktal'nyj agregatov v zol'-gel' sistemah*, Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registraci programm dlya EHVM № 2013618617 ot 12 sentyabrya 2013 g.
3. Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A., *Fractally Aggregated Micro- and Nanosystems Synthesized from Sols*, Glass Physics and Chemistry, 2014, var. 40. № 2. P. 190—202.
4. Shishov M. A., Moshnikov V. A., Sapurina I. Yu., Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure, *Chemical Papers*, 2013, vol. 67, no. 8. P. 909—918.
5. Moshnikov V. A., Nalimova S. S., Seleznev B. I., Gas-sensitive layers based on fractal-percolation structures, *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 11. P. 1499—1503.
6. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Pronin I. A., Issledovanie materialov na osnove dioksida kremniya v usloviyah kinetiki samosborki i spinodal'nogo raspada dvuh vidov, *Nanotekhnika*, 2011. № 2. S. 46—54.
7. Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Tairov Yu. M., Shilova O. A. Osnovy zol'-gel'-tekhnologii nanokompozitov. 2-e izd. SPb.: Tekhnmedia, EHIImor, 2008. 225 p.
8. Korshak V. V., Kozyreva N. M., Polikondensaciya, Uchebnoe posobie, Moscow, MHTI im. Mendeleva, 1984. 81 p.
9. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method $\text{SiO}_2-\text{Me}_x\text{O}_y$ nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 235, pp. 835—840.
10. Pronin I. A., Issledovanie potenciometricheskikh gazovyh sensorov na osnove gomoperekhodov $\text{ZnO}/\text{ZnO}-\text{Me}$, $\text{Me}-\text{Cu}$, Fe , *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2015, no. 8, pp. 46—64.
11. Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. C., Karmanov A. A., Osobennosti strukturoobrazo-vaniya i modeli sinteza nanokompozitnyh materialov sostava $\text{SiO}_2-\text{Me}_x\text{O}_y$, poluchennyh s pomoshch'yu zol'-gel' tekhnologii, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 8, pp. 3—7.
12. Gattorno G. R., Soberanis O. E., Domnguez G. O., Nucleation and Growth of ZnO Nanoparticles in Alcohols. Force-Hydrolysis vs Self-Hydrolysis, *Meet. Abstr.*, 2006, vol. 38, pp. 1734.
13. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Moshnikov V. A., Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films, *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014, vol. 206, pp. 88—96.

Д. Н. Слаповский^{1,2}, аспирант, инженер-исследователь, dslapovskiy@gmail.com,
А. Ю. Павлов¹, канд. техн. наук, зав. лаб., alexup@bk.ru, А. С. Бугаев¹, гл. технолог, bugayev@gmail.com,
П. П. Мальцев¹, д-р техн. наук, проф., науч. руководитель, iuhfseras2010@yandex.ru,
Р. А. Хабибуллин¹, канд. физ-мат. наук, ученый секретарь, Khabibullin_r@mail.ru,
Д. С. Пономарев¹, канд. физ-мат. наук, зам. директора по научной работе, rponomarev_dmitr@mail.ru

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Московская область, г. Черноголовка

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К ГЕТЕРОСТРУКТУРАМ, СОДЕРЖАЩИМ In, Al, Ga И As

Поступила в редакцию 18.03.2016 г.

Обоснована низкотемпературная технология формирования омических контактов (ОК) к тНEMT гетероструктурам на основе GaAs с высоким содержанием индия в активных слоях. Была оптимизирована технология формирования ОК методом вакуумного осаждения для подобных гетероструктур. С использованием данных результатов был изготовлен тНEMT-транзистор на основе наногетероструктуры $In_{0,42}Al_{0,58}As/In_{0,42}Ga_{0,58}As/In_{0,42}Al_{0,58}As$. Предельные частоты усиления по току и мощности оказались сравнимыми с результатами по рНEMT СВЧ-транзисторам на InP.

Ключевые слова: вакуумное осаждение металлов, омический контакт, термообработка, морфология, GaAs, метаморфный буфер, метаморфная наногетероструктура, тНEMT, СВЧ-транзистор

Введение

В СВЧ-транзисторах с высокой подвижностью электронов (НEMT-типа), где эта подвижность играет определяющую роль, используют, в частности, многослойные гетероструктуры на основе соединений A_3B_5 : GaAs, GaN, InP и т.п. Стоит отметить, что высокой подвижности электронов удается достичь путем увеличения содержания индия в квантовой яме (КЯ) (уменьшения эффективной массы электронов) [1]. Вследствие этого наблюдается повышение рабочей частоты приборов, созданных на основе подобных гетероструктур [2].

Однако использование содержащих индий слоев накладывает ограничения на проведение некоторых технологических операций с гетероструктурой, поскольку длительные и высокотемпературные воздействия могут привести к разрывам связей с индием (In) и последующему обеднению индием активных слоев гетероструктуры, ведущему к ухудшению электрофизических свойств структуры и возникновению внутренних механических напряжений.

На настоящий момент данный вопрос играет особо актуальную роль для тНEMT-структур — структур с метаморфным буфером (ММБ) на основе многослойной структуры $In_xAl_{1-x}As/In_xGa_{1-x}As/In_xAl_{1-x}As$. ММБ — это относительно толстый (1–2 мкм) слой с постепенно изме-

няющимся по толщине химическим составом (содержание $InAs_x$ в тройном твердом растворе $In_xAl_{1-x}As$ увеличивается по мере роста метаморфного буфера), а следовательно, и параметром решетки. Таким образом, метаморфный буфер согласует параметр решетки подложки с параметром решетки активной области, обладает релаксационным свойством и позволяет добиться высокой концентрации In в активных слоях [3]. Отдельно стоит отметить полупроводниковые гетероструктуры с ММБ, выращенные на подложках GaAs с высоким содержанием In (52...80 %) в КЯ, занимающие на данный момент наиболее перспективную позицию для аналоговых устройств терагерцового диапазона частот [2]. В связи с очень высоким содержанием In в активных и важных слоях становится очевидной невозможность применения ранее отработанных технологий (для НEMT- и псевдоморфных — рНEMT-структур) и технологических операций с теми же параметрами для гетероструктур на основе GaAs. В частности, это относится и к технологии формирования омических контактов (ОК). Известно, что предельные частоты транзисторов имеют явную зависимость от сопротивления омических контактов стока и истока [4]. В связи с этим в целях улучшения характеристик приборов, созданных на рассматриваемых структурах, было решено уделить особое внимание процессу формирования ОК.

Основываясь на сказанном выше, логичным становится исключить как метод ионную имплантацию в связи с высокими температурами пост-имплантационного отжига. Одним из возможных способов понизить температуру является метод осаждения в вакууме при комнатной температуре.

В данной работе рассматриваются процесс формирования ОК методом вакуумного осаждения для *m*HEMT-гетероструктур $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ и его оптимизация.

Эксперимент

Первой целью исследования явилось изучение возможности создания ОК к *m*HEMT-гетероструктурам, выращенным на подложке GaAs (содержание In в КЯ экспериментальной структуры — 42 %) (рис. 1).

На основе анализа результатов подобных работ по *m*HEMT-гетероструктурам, выращенным на подложках GaAs [5—7], была проделана следующая работа, касающаяся подбора системы металлизации ОК. Классическая система металлизации ОК к гетероструктурам на основе GaAs содержит слои Ge и Au. Известно, что для получения высококачественного ОК необходимо обеспечить максимально возможное равномерное смачивание поверхности полупроводника расплавом этих слоев [8]. В целях улучшения адгезии ОК, а также для предотвращения нежелательной диффузии Ga из полупроводника наружу при повышении температуры было решено ввести дополнительный тонкий слой Ni. Для диффундирующих же вглубь структуры Au и O₂ был введен препятствующий этому барьерный слой Ni. Роль последнего заключалась также в отделении толстого высокопроводящего

слоя Au, обладающего устойчивостью к коррозии. Итогом явилась система слоев Ni/Ge/Au/Ni/Au (в порядке осаждения). Определившись с составом ОК, были поставлены следующие задачи. Во-первых, в связи с тем, что сопротивление, а также морфология ОК определяются в большей степени долями Au и Ge в расплаве AuGe, было необходимо определить данное соотношение, а после этого найти оптимальные значения толщины слоев. Вместе с этим нужно подобрать режим термической обработки ОК, не ухудшающий электрофизических свойств самой гетероструктуры и сохраняющий надлежащую морфологию ОК.

Процесс создания ОК к гетероструктурам с ММБ проходил следующим путем. Сначала методом жидкостного химического травления формировали мезаизоляцию, затем с помощью взрывной фотолитографии и резистивного метода нанесения тонких пленок в вакууме формировали металлизацию омического контакта (подложка находилась при комнатной температуре, кроме того в процессе осаждения изменения температуры структуры были пренебрежимо малы). При этом перед процессом нанесения металлизации проводили зачистку поверхности пластины от остатков углеводородов в плазме ВЧ разряда в кислороде, а также снятие окислов полупроводника в растворе HCl:H₂O (1:5). Завершающим этапом формирования омического контакта была термическая обработка.

Результаты экспериментов и обсуждение

По описанной технологии был изготовлен ряд образцов с тестовыми модулями, представляющими собой последовательные контактные площадки с переменными расстояниями между ними (рис. 2, см. четвертую сторону обложки).

Данные тестовые модули использовали для экспериментального определения зависимости сопротивления ОК от количества Ge в расплаве AuGe и от режимов термической обработки (рис. 3).

Основываясь на полученном оптимальном процентном соотношении в составе AuGe, были получены соответствующие оптимальные толщины слоев в ОК (Ge — 350 Å/Au — 540 Å). Стоит отметить, что уменьшение толщины слоев при сохранении пропорции также вело к ухудшению свойств ОК.

Касательно термообработки было замечено, что при уменьшении времени вжигания до 30 с, наблюдается хорошая морфология, но сопротивление значительно большее, чем при времени 30 с. Помимо этого, недостаточно продолжительная термообработка ОК может привести к тому, что диффузия металлического расплава в сторону канала (двумерного электронного газа) окажется недоста-

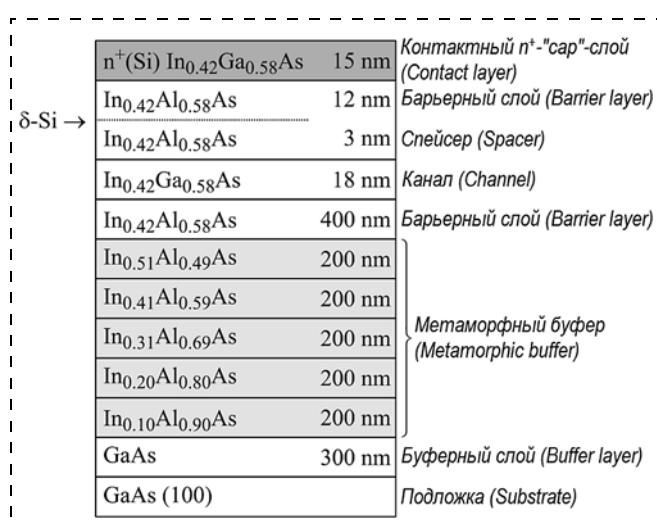


Рис. 1. Схема эпитаксиальных слоев *m*HEMT наногетероструктуры [2]

Fig. 1. Epitaxial layers of *m*HEMT nanoheterostructure [2]

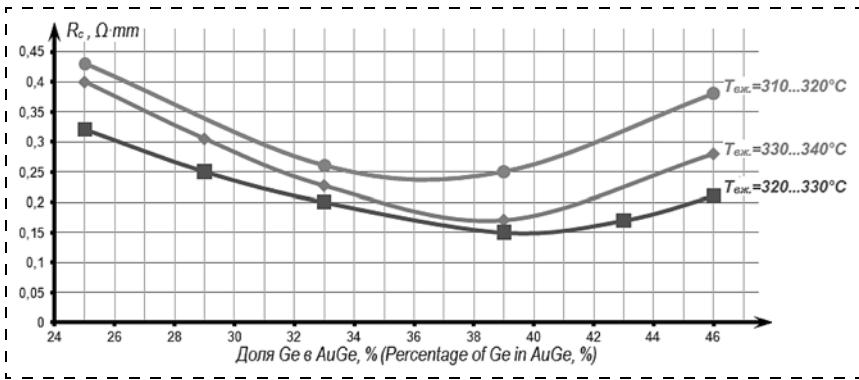


Рис. 3. Экспериментальная зависимость удельного сопротивления ОК от доли Ge в расплаве AuGe при различной температуре термообработки ($t_{\text{вж}} = 30$ с)

Fig. 3. Experimental dependence of the specific resistance of OC on the share of Ge in AuGe melt at various temperatures of the heat treatment ($t_{\text{вж}} = 30$ s)

точной и это негативно влияет на максимальное значение рабочей частоты. При увеличении времени обработки наблюдается ухудшение морфологии контакта.

При увеличении температуры морфология ухудшается (рис. 4, см. четвертую сторону обложки), возникает опасность разрыва связи с индием и обеднения им активных слоев гетероструктуры; при температуре менее 320 °С сопротивление увеличивается, может наблюдаться нелинейная ВАХ ОК, а также ухудшение проводимости канала самой структуры (контролируется методом Холла).

Таким образом, было выяснено, что наиболее оптимальной системой металлизации ОК к гетероструктурам на основе GaAs с ММБ является система Ni—Ge—Au—Ni—Au (50 Å—350 Å—540 Å—140 Å—2000 Å). Время термической обработки — 30 с при температуре 320 °С. Внешний вид тестового модуля с данной системой металлизации после термической обработки в подобранных оптимальных условиях приведен на рис. 5 (см. четвертую сторону обложки); наблюдается отличная морфология.

Заключение

В данной работе обоснована низкотемпературная технология формирования омических контактов к гетероструктурам, содержащим In, Al, Ga и As. Была исследована возможность формирования ОК методом вакуумного осаждения для *m*HEMT-гетероструктур $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ и его оптимизация.

Используя полученные результаты, по данной технологии формирования ОК был изготовлен *m*HEMT-транзистор на основе метаморфной наногетероструктуры $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}$ (содержание In в канале 42 %). Предельные частоты усиления по току и по мощности

получены для *m*HEMT-транзистора с шириной затвора $W_g = 2 \cdot 80$ мкм и составляют $f_T = 0,13$ ТГц и $f_{\max} = 0,63$ ТГц соответственно [2]. Эти данные сравнимы с результатами по *p*HEMT СВЧ-транзисторам на InP (при $W_g = 50$ нм, $f_T = 0,56$ ТГц и $f_{\max} = 0,72$ ТГц) [9], более того стоит принять во внимание тот факт, что *m*HEMT-гетероструктуры на GaAs являются менее хрупкими, а также экономически эффективными по сравнению с *p*HEMT на подложке InP.

Авторы выражают свою признательность д-ру физ.-мат. наук, профессору В. Н. Мордковичу за ценные консультации в написании данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-07-00187 и 15-07-00110.

Список литературы

1. Кульбачинский В. А., Юзеева Н. А., Лунин Р. А., Овешников Л. Н. Влияние вставок арсенида индия на подвижности двумерных электронов в квантовых ямах индий—галлий—мышьяк, выращенных на подложках фосфида индия // Фундаментальные исследования. 2013. № 4—4. С. 853—857.
2. Лаврухин Д. В., Яченев А. Э., Галиев Р. Р., Хабиуллин Р. А. и др. *m*HEMT с предельной частотой усиления по мощности $f_{\max} = 0,63$ ТГц на основе наногетероструктуры $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{GaAs}$ // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, вып. 1. С. 73—76.
3. Пушкарев С. С. Влияние дизайна метаморфного буфера на электрофизические и структурные свойства epitаксиальных метаморфных HEMT наногетероструктур $\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}/\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}/\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ на подложках GaAs и InP: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.01. — М., 2013. 130 с.
4. Федоров Ю. В., Щербакова М. Ю., Гнатюк Д. Л., Яременко Н. Г. и др. HEMT на гетероструктурах $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$ с предельной частотой усиления по мощности до 323 ГГц // Доклады ТУСУРа. Декабрь 2010. № 2 (22), ч. 1. С. 191—197.
5. Chertouk M., Heiss H., Xu D., Kraus S., et al. Metamorphic InAlAs/InGaAs HEMT's on GaAs Substrates with a Novel Composite Channels Design // IEEE Electron Device Letters. June 1996. Vol. 17, N. 6. P. 273—275.
6. Bollaert S., Cordier Y., Hoel V., Zaknoune M., et al. Metamorphic $\text{In}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As}/\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ HEMT's on GaAs Substrate // IEEE Electron Device Letters. March 1999. Vol. 20, N. 3. P. 123—125.
7. Whelan C. S., Hoke W. E., McTaggart R. A., Lardizabal S. M., et al. Low Noise $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{As}/\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}$ Metamorphic HEMT on GaAs Substrate with 850 mΩ/mm Output Power Density // IEEE Electron Device Letters. January 2000. Vol. 21, N. 1. P. 5—8.
8. Иващук А. В. Термальные режимы формирования омических контактов к арсениду галлия // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. Киев. 2000. № 5—6. С. 43—45.
9. Dae-Hyun Kim, Jesús A. del Alamo. 30-nm InAs Pseudomorphic HEMTs on an InP Substrate With a Current-Gain Cut-off Frequency of 628 GHz // IEEE Electron Device Letters. August 2008. Vol. 29, N. 8. P. 830—833.

D. N. Slapovskiy^{1,2}, Postgraduate Student, Research Engineer of Laboratory, dslapovskiy@gmail.com,
A. Yu. Pavlov², Ph. D., Head of Laboratory, alexup@bk.ru, **A. S. Bugayev**², Chief Technologist, bugayev@gmail.com, **P. P. Maltsev**², D. Sc., Professor, Scientific Supervisor, iuhfseras2010@yandex.ru,
R. A. Khabibullin², Ph. D., Scientific Secretary, khabibullin_r@mail.ru,
D. S. Ponomarev², Ph. D., Deputy Director for Science, ponomarev_dmitr@mail.ru

¹ Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics, RAS, Moscow

² Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka, Moscow Region

Low-Temperature Ohmic Technology of Contacts' Formation for the Heterostructures Containing In, Al, Ga and As

A low-temperature technology for formation of ohmic contacts was substantiated for the GaAs-based metamorphic heterostructures with a metamorphic buffer and high concentration of In in the active layers. Nowadays such heterostructures are a worthy alternative to the InP-based pseudomorphic heterostructures. In order to optimize the parameters of the ohmic contact formation technology several experiments were carried out. They helped to choose the metal composition (Ni/Ge/Au/Ni/Au) for the ohmic contact and determine the proportion and thickness of each layer. Moreover, thermal annealing time and thermal annealing temperature were defined to minimize the contact resistance and preserve a satisfactory morphology. Finally, mHEMT with 46 nm-gate length based on $In_{0,42}Al_{0,58}As/In_{0,42}Ga_{0,58}As/In_{0,42}Al_{0,58}As$ nanoheterostructure was manufactured and the low-temperature technology for formation of ohmic contacts was optimized. As a result, the cut off frequency and the power gain frequency were obtained: $f_T = 0,13 \text{ THz}$ and $f_{max} = 0,63 \text{ THz}$. Those values were comparable with the frequency results of InP-based pHEMT.

Keywords: vacuum metal deposition, ohmic contact, thermal annealing, morphology, GaAs, InGaAs, nanoheterostructure, metamorphic buffer, metamorphic heterostructure, mHEMT

Introduction

In microwave transistors with high mobility of electrons (HEMT), where it plays the decisive role, in particular, the multilayered heterostructures on the basis of A_3B_5 : GaAs, GaN, InP compounds, etc., are used. It is necessary to point out, that high mobility of electrons can be achieved due to an increase of indium in a quantum well (QW) (reduction of the effective electron mass) [1]. Thereof an increase of the working frequency of the devices on the basis of such heterostructures [2] is observed.

However, use of the indium-containing layers imposes restrictions on certain technological operations with a heterostructure, because long and high-temperature influences can lead to ruptures of the bonds with indium In and to the subsequent impoverishment of the layers of the heterostructure resulting in deterioration of the electrophysical properties and occurrence of an internal mechanical stress.

The given question is especially important for mHEMT structures — the structures with a metamorphic buffer (MMB) on the basis of the multilayered structure of $In_xAl_{1-x}As/In_xGa_{1-x}As/In_xAl_{1-x}As$. MMB is a rather thick (1–2 μm) layer with a chemical compound gradually changing with the thickness (content of $InAs_x$ in a triple solid solution of $In_xAl_{1-x}As$ increases with the growth of the metamorphic buffer), and, hence, the lattice parameter. Thus, the metamorphic buffer co-ordinates the lattice parameter of the substrate with the lattice parameter of the active area,

it possesses a relaxation property and allows to achieve a high concentration of In in the active layers [3]. Special attention should be devoted to the semi-conductor heterostructures with MMB on GaAs substrates with a high content of In (52...80 %) in QW, occupying the most perspective position for the analogue devices of the terahertz range of frequencies [2]. A very high content of In in the active and important layers makes impossible application of the earlier developed technologies (for HEMT- and pseudomorphic pHEMT structures) and technological operations with the same parameters for the heterostructures on the basis of GaAs. This also concerns the technology for formation of the ohmic contacts (OC). As is known, the limiting frequencies of the transistors have an obvious dependence on the resistance of the ohmic contacts of a drain and a source [4]. In this connection, with the aim to improve the characteristics of the devices on the considered structures, it was decided to pay special attention to formation of OC.

Proceeding from the above it would be logical to exclude the ionic implantation as a method in connection with high temperatures of the after-implantation annealing. One of the possible ways to lower the temperature is the method of deposition in vacuum at a room temperature.

In the given work the authors consider the process of formation of OC by the method of vacuum deposition for mHEMT heterostructures of $In_xAl_{1-x}As/In_xGa_{1-x}As/In_xAl_{1-x}As$ and its optimization.

Experiment

The first aim of the research was studying of a possibility of creation of OC for *mHEMT* heterostructures grown on a GaAs substrate (the content of In in QW of the experimental structure was 42 %) (fig. 1).

On the basis of the analysis of similar works on *mHEMT* heterostructures grown on GaAs substrates [5–7], the following work was done concerning the selection of the system for metallization of OC. A classical system for metallization of OC for the heterostructures on the basis of GaAs contain Ge and Au layers. For reception of high-quality OC it is necessary to ensure the greatest possible uniform wetting of the surface of the semiconductor by the melt of the layers [8]. In order to improve the adhesion of OC, and also prevent the undesirable diffusion of Ga from the semiconductor outside at the rise of temperature it was decided to introduce an additional thin layer of Ni. For Au and O₂ diffusing deep into the structures, a barrier layer of Ni was introduced preventing them from this. The role of the barrier was also in separation of the highly conducting layer of Au resistant to corrosion. As a result (in the order of sedimentation) the system of Ni/Ge/Au/Ni/Au layers was obtained. Having defined the OC structure, the following tasks were set. First, because the resistance and also the morphology of OC are defined to a great degree by the shares of Au and Ge in AuGe melt, it is necessary to determine the given correlation and, after that, to find the optimal values of the layers' thickness. At the same time it is necessary to select a mode of thermal processing of OC not worsening the electrophysical properties of the heterostructure and preserving the appropriate OC morphology.

Creation of OC for the heterostructures with MMB was done in the following way. First, a mesainsulation was formed by liquid chemical etching, then, by means of the explosive photolithography and resistive deposition of the thin films in vacuum the metallization of the ohmic contact was formed (the substrate was at a room temperature, besides, during the deposition the changes of temperature of structure were insignificant). At that, before the deposition of metallization, the plate's surface was cleaned of the rests of hydrocarbons in a high frequency discharge plasma in oxygen, and also the semiconductor oxides were removed in HCl:H₂O (1:5) solution. The final stage of the formation of an ohmic contact was the thermal processing.

Results of experiments and discussion

In accordance with the above described technology a number of samples were manufactured with the test modules representing consecutive contact platforms with variable distances between them (fig. 2, see the 4-th side of cover). The given modules were used for ex-

perimental determination of the dependence of OC resistance on the quantity of Ge in AuGe melt and modes of the thermal processing (fig. 3).

Based on the optimal percentage parity in AuGe structure, the corresponding optimal thicknesses of the layers were received in OC (Ge — 350 Å/Au — 540 Å). It is necessary to point out, that reduction of the thickness of the layers with preservation of the proportion also resulted in deterioration of the OC properties.

As far as the heat treatment is concerned, it was discovered, that in case of reduction of the firing time below 30 s the morphology remained good, but the resistance was considerably higher, than at 30 s. Insufficiently long heat treatment of OC can result in the fact that the diffusion of the metal melt towards the channel (of the two-dimension electron gas) will be insufficient and have a negative influence on the working frequency. An increase of the time of processing causes deterioration of the morphology of the contact.

An increase of the temperature worsens the morphology (fig. 4, see the 4-th side of cover) and creates a risk of rupture of the bond with indium and impoverishment of the active layers of the heterostructure; at less than 320 °C the resistance increases and non-linear volt-ampere characteristic of OC can be observed, as well as worse conductivity of the canal of the structure itself (controlled by Hall method).

It was discovered that the optimal system of metallization of OC for heterostructures on the basis of GaAs with MMB was the system of Ni—Ge—Au—Ni—Au (50 Å—350 Å—540 Å—140 Å—2000 Å). Time of thermal processing was 30 s at 320 °C. Appearance of the test module with the given system of metallization after the thermal processing in the selected optimal conditions is presented in fig. 5 (see the 4-th side of cover); excellent morphology is observed.

Conclusion

The given work substantiates the low-temperature technology for formation of the ohmic contacts for the heterostructures containing In, Al, Ga and As, studies feasibility of formation of OC by the method of vacuum deposition for *mHEMT* heterostructures of In_xAl_{1-x}As/In_xGa_{1-x}As/In_xAl_{1-x}As and its optimization.

The results obtained by the given technology for formation of OC were used for manufacture of *mHEMT* transistor on the basis of the metamorphic nanoheterostructure of In_{0,42}Al_{0,58}As/In_{0,42}Ga_{0,58}As/In_{0,42}Al_{0,58}As (the content of In in the channel was 42 %). The limiting frequencies for strengthening of the current and power were received for MHEMT transistor with the gate width of $W_g = 2 \cdot 80 \mu\text{m}$ and equal to $f_T = 0,13 \text{ THz}$ and $f_{\max} = 0,63 \text{ THz}$ [2]. These data

are comparable with the results on *p*HEMT microwave transistors on InP (at $W_g = 50$ nm, $f_T = 0,56$ THz and $f_{max} = 0,72$ THz) [9], moreover, it is necessary to take into consideration the fact, that *m*HEMT heterostructures on GaAs are less fragile, and also economically efficient in comparison with *p*HEMT on an InP substrate.

The authors express their gratitude to Prof. V. N. Mordkovich, D. Sc., for the valuable consultations concerning the given work.

The work was done with the financial support of RFFI grants № 16-07-00187 and 15-07-00110.

References/Bibliography

1. **Kul'bachinskij V. A., Juzeeva N. A., Lunin R. A., Oveshnikov L. N.**, Vlijanie vstavok arsenida indija na podvizhnostu dvumernyh jekletronov v kvantovyh jamaah indij-gallij-mysh'jak, vyrashhennyh na podlozhkah fosfida indija, *Fundamental'nye issledovaniya*, 2013, no. 4—4, p. 52.
2. **Lavrulin D. V., Jachmenev A. Je., Galiev R. R., Nabibulin R. A.** et al. MHEMT s predel'noj chastyoty usilenija po moshhnosti $f_{max} = 0,63$ THz na osnove nanojeterostruktur In_{0,42}Al_{0,58}As/In_{0,42}Ga_{0,58}As/In_{0,42}Al_{0,58}As/GaAs, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2014, vol. 48, no. 1, pp. 73—76.
3. **Pushkarev S. S.** Vlijanie dizajna metamorfogo bufera na jeklektrofizicheskie i strukturnye svojstva jepitaksial'nyh metamorfnyh HEMT nanojeterostruktur In_{0,7}Al_{0,3}As/In_{0,7}Ga_{0,3}As/In_{0,7}Al_{0,3}As na podlozhkah GaAs i InP: dis. ... kand. f.-m. nauk: 05.27.01, Moskva, 2013, 130 p.
4. **Fedorov Ju. V., Shherbakova M. Ju., Gnatjuk D. L., Jaremenko N. G.** et al. HEMT na jeterostrukturah In_{0,52}Al_{0,48}As/In_{0,53}Ga_{0,47}As/In_{0,52}Al_{0,48}As/InP s predel'noj chastyoti usilenija po moshhnosti do 323 GGc, *Doklady TUSURa*, December 2010, no. 2 (22), part 1, p. 196.
5. **Chertouk M., Heiss H., Xu D., Kraus S.**, et al. Metamorphic InAlAs/InGaAs HEMT's on GaAs Substrates with a Novel Composite Channels Design, *IEEE Electron Device Letters*, June 1996, vol. 17, no. 6, pp. 273—275.
6. **Bollaert S., Cordier Y., Hoel V., Zaknoune M.**, et al. Metamorphic In_{0,4}Al_{0,6}As/In_{0,4}Ga_{0,6}As HEMT's on GaAs Substrate, *IEEE Electron Device Letters*, march 1999, vol. 20, no. 3, pp. 123—124.
7. **Whelan C. S., Hoke W. E., McTaggart R. A., Lardizabal S. M.**, et al. Low Noise In_{0,32}Al_{0,68}As/In_{0,43}Ga_{0,57}As Metamorphic HEMT on GaAs Substrate with 850 mΩ/mm Output Power Density, *IEEE Electron Device Letters*, January 2000, vol. 21, no. 1, pp. 5—8.
8. **Ivashhuk A. V.**, Teplovye rezhimy formirovaniya omicheskikh kontaktov k arsenidu gallija, *Tehnologija i konstruirovaniye v jekletronnoj apparature*, Kiev, 2000, no. 5—6, pp. 43—45.
9. **Dae-Hyun Kim, Jesús A. del Alamo**. 30-nm InAs Pseudomorphic HEMTs on an InP Substrate With a Current-Gain Cutoff Frequency of 628 GHz, *IEEE Electron Device Letters*, august 2008, vol. 29, no. 8, pp. 830—833.

УДК 621.373

Г. Я. Красников, акад. РАН, info@mikron.ru, генеральный директор АО "НИИМЭ и Микрон";
Н. А. Зайцев, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., nzaytsev@mikron.ru, "НИИМЭ и Микрон";
А. В. Дайнеко, канд. физ.-мат. наук, директор Центра управления проектами, ddd@elpapiezo.ru, АО "НИИ "Элпа"

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ ЯЧЕЙКИ ЗАПОМИНАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Поступила в редакцию 01.03.2016 г.

Разработана лабораторная технология получения многослойных структур напылением пьезокерамических слоев на кремний. Стабильный технологический процесс напыления пьезокерамических пленок на кремний позволит значительно продвинуться в изготовлении активных МЭМС приборов и сенсоров.

Ключевые слова: тонкие пленки, пьезокерамика, пьезоматериалы, технологии

Под действием электрического поля происходит поляризация сегнетоэлектрика. В зависимости от полярности приложенного напряжения возникает петля гистерезиса. На рис. 1 представлена петля гистерезиса, на которой обозначены состояния ячейки памяти как "0" и "1". По энергетическому значению они разнесены так, что можно провести их однозначную идентификацию.

На рис. 1 приняты следующие обозначения: P_H — поляризация насыщения, когда диполи поворачиваются вдоль поля; P_r — остаточная поляризация — значение остаточной поляризации при значении $U = 0$ (если после снятия электрического поля диполи не изменили своего направления, то значение остаточной поляризации (P_r) и значения поляризации насыщения (P_H) будут равны); U_k —

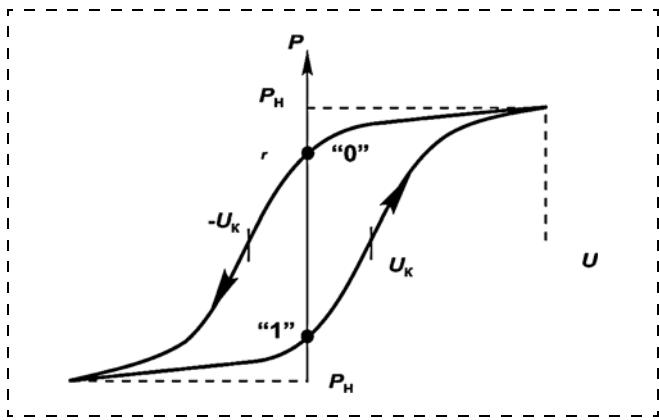


Рис. 1. Петля гистерезиса для сегнетоэлектрического конденсатора

Fig. 1. Hysteresis loop of the ferroelectric capacitor

коэрцитивное напряжение при котором значение поляризации диэлектрика становится равным нулю. В многодоменном кристалле при U_K половина диполей ориентирована вдоль поля, а другая — против, при этом суммарная поляризация многодоменного кристалла равна нулю.

В связи с расширением номенклатуры изделий на основе сегнетоэлектрических материалов, а также с предъявлением к ним повышенных требований к технико-эксплуатационным характеристикам (например: малые управляющие напряжения, высокая чувствительность к внешним воздействиям, однородность и воспроизводимость электрических свойств и т. д.) возникает необходимость целенаправленного синтеза новых материалов или тотальной модификации свойств технологических слоев. Это должно сопровождаться целенаправленным изменением стехиометрии структуры, фазового состава и сегнетоэлектрических слоев.

Для того чтобы это реализовать, необходимо установить достоверную взаимосвязь перечисленных выше параметров с электрофизическими свойствами сегнетоэлектрических структур и электрических параметров приборов на их основе.

Очевидно, что с увеличением частоты переключения из "0" в "1", и наоборот, величина гистерезиса, а также логический уровень "0" и "1" для сегнетоэлектрического конденсатора будут изменяться. Для уменьшения времени переключения при данных значениях логических уровней "0" и "1" необходимо, чтобы процессы поляризации и деполяризации диэлектрика проходили с большой скоростью, а для этого надо увеличить подвижность диполей в поляризованной среде диэлектрика. Для того чтобы повернуть диполь, необходимо преодолеть энергетический барьер, состоящий из энергии деформации и электрической энергии диполей, находящихся в среде с диэлектрической про-

ницаемостью ϵ и плотностью ρ . Коэрцитивная сила F_K , с точки зрения технологии, в большей степени зависит от размера зерна сегнетоэлектрической пленки. Рост зерна приводит к уменьшению внутренних напряжений в пленке, в результате чего уменьшается F_K ; понижается напряженность E электрического поля, изменяющего ориентацию диполей.

Как следует из эксперимента [1], этого можно достичь с помощью увеличения температуры спекания T_c порошка сегнетоэлектрической пленки. Увеличение подвижности диполей сопровождается увеличением остаточной поляризации P_r сегнетоэлектрической пленки. На диполь, помещенный во внешнее электрическое поле, действует сила

$$F = P_l \frac{\delta E}{\delta l}, \quad (1)$$

где l — расстояние между зарядами диполя; P_l — дипольный момент.

Сила F направлена вдоль вектора $\delta E/\delta l$ и стремится переместить диполь в область больших значений E .

При этом дипольный момент P_l определяется выражением

$$P_l = \frac{\epsilon_0(\epsilon - 1)El}{2 \cos \varphi}, \quad (2)$$

где φ — угол между осью диполя и вектором напряженности E ; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Когда диполь ориентирован параллельно полю, то $\cos \varphi = 1$. Этот процесс происходит в результате поляризации диэлектрика во внешнем электрическом поле. Благодаря этому процессу сегнетоэлектрическая керамика, которая в неполяризованном состоянии изотропна, вследствие хаотичного распределения доменов кристаллов становится поллярной пьезоэлектрической текстурой. Процесс поляризации определяется следующими основными параметрами: напряженностью поляризующего поля, температурой и временем выдержки диэлектрика под электрическим полем. Температура поляризации наиболее эффективна при 271...283 К, которая ниже температуры Кюри (T_K) [1].

Для керамики на основе состава титан — свинец (ЦТС) T_K равна 523...623 К. Время поляризации определяется экспериментально, когда максимальное число диполей ориентировано параллельно вектору электрического поля.

Поляризующее поле должно превышать коэрцитивную силу и прикладываться к образцу, который находится при температуре ниже точки Кюри, при этом токи утечки через образец должны

быть минимальны. Как показали исследования [1], твердые растворы многокомпонентных систем на основе ЦТС обладают достаточно высоким удельным объемным сопротивлением R_v : при 373 К $R_v = 10^8 \dots 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и поляризующее поле составляет 3,5...4,5 кВ/мм. Поляризация происходит при 413...433 К в течение 20 мин с последующим охлаждением при воздействии электрического поля до 353...363 К в течение 25...30 мин [1].

Напряженность электрического поля диполя (E) на расстоянии r можно определить из уравнения

$$E = \frac{P_l}{2\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}. \quad (3)$$

При поляризации структурного комплекса диэлектрика электрическое поле (E'), вызывающее смещение зарядов (поляризацию) в нем, равно

$$E' = E + P_l/(\beta\epsilon\epsilon_0), \quad (4)$$

где β — поляризуемость молекулы структурного комплекса.

Второй член в уравнении (4) дает вклад за счет электростатического поля соседних структурных комплексов, в данном случае — за счет дипольного момента P_l .

Поляризуемость молекулы можно определить из известного соотношения Клаузиуса—Моссоти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A \beta}{3}, \quad (5)$$

где μ , ρ — молекулярный вес и плотность вещества соответственно; N_A — число Авогадро.

Энергия диполя W_1 во внешнем электрическом поле другого диполя равна

$$W_1 = -\frac{3P_{l1}P_{l2}\cos\varphi}{2\pi\epsilon\epsilon_0 rl_1 l_2}, \quad (6)$$

где P_{l1} , P_{l2} — дипольные моменты первого и второго диполей; r — расстояние между диполями; l_1 , l_2 — расстояние между зарядами для первого и второго диполей соответственно; ϵ — диэлектрическая проницаемость диэлектрика, разделяющего диполи.

В этом случае для того, чтобы обеспечить относительно свободное перемещение диполей друг относительно друга, необходимо приложить силу, превышающую энергию их взаимодействия.

При поляризации диэлектрика, как было отмечено выше, его нагревают. В этом случае тепловая

энергия приводит к разориентации диполей, и это можно записать следующим образом:

$$W_1 = -\frac{2P_{l1}^2 P_{l2}^2 \cos\varphi}{3kTr^6}, \quad (7)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура.

Чтобы ориентировать относительно свободный диполь по направлению электрического поля в диэлектрике (E'), необходимо приложить усилие F , чтобы переместить его в полярной среде:

$$F = \frac{d_{33}}{S_{33}} E'S, \quad (8)$$

где $S_{33} = 1/Y_{33}$ — упругая податливость среды для направления, параллельного оси поляризации; Y_{33} — модуль Юнга; d_{33} — пьезоэлектрический модуль — наведенная поляризация в направлении 3 (параллельно оси поляризации) на единицу механического давления, приложенного в направлении 3; S — площадь образца диэлектрика.

Диполи, изменяя свое положение в электрическом поле, изменяют и значение пьезомодуля за счет изменения величины $E\cos\varphi$.

Очевидно, что даже в сильных поляризующих полях могут осуществляться не все доменные повороты. Чем ближе форма элементарной ячейки к кубической, тем меньше затрачивается энергии на механические деформации, возникающие при переориентации доменов. Эти деформации определяются спонтанной деформацией ячейки, т.е. можно ожидать увеличения числа доменных переориентаций при уменьшении ячейки, что должно приводить к более высоким значениям остаточной поляризации P_r .

Приведенный выше анализ справедлив для диэлектрических материалов, обладающих постоянным фазовым и структурным составами.

Наиболее изученная двухкомпонентная система цирконат-титанат свинца (ЦТС) $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ широко используется в разработке различных сегнето- и пьезоэлектрических приборов.

На рис. 2 приведены зависимости остаточной поляризации P_r , диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, где индекс T означает значение диэлектрической проницаемости при постоянном давлении, а также пьезоэлектрического коэффициента напряжения g_{33} [1] от состава твердых растворов системы ЦТС.

Штриховыми линиями на рис. 2 выделена морфотропная область (МО), которая расположена между тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (P_3) областями. Видно, что максимум остаточной поля-

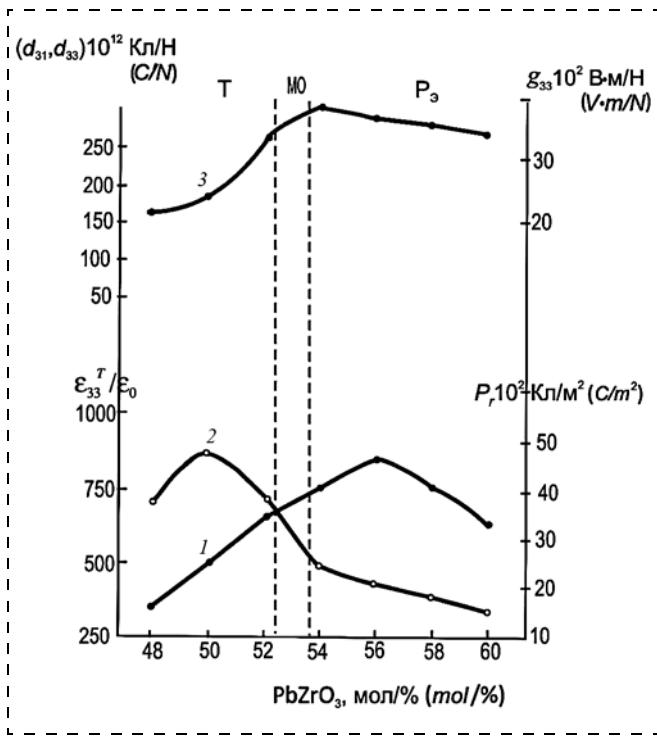


Рис. 2. Зависимость параметров P_r (1), $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (2), g_{33} (3) от состава твердых растворов системы ЦТС; d_{31} , d_{33} — пьезоэлектрические модули

Fig. 2. Dependence P_r — (1), $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (2), g_{33} (3) of the composition of the PZT solid solutions; d_{31} , d_{33} — piezoelectric modules

ризации $P_r = 48 \cdot 10^2$ Кл/м² принадлежит составу ЦТС с ромбоэдрической структурой, который при этом не обладает максимальными значениями пьезоэлектрических параметров.

Противоречивые точки зрения высказаны по поводу свойств тетрагональной и ромбоэдрической фаз в МО. Так, в одних работах [2—7] делается вывод об изменении структурных параметров существующих фаз в этой области, а в других [8] утверждается их неизменность. Однако существует и другая, отличная от первых двух, точка зрения [9], согласно которой МО имеет сложную структуру, различную для центральной и периферийной ее частей. Объяснение, а тем более количественное описание всей совокупности электромеханических параметров ЦТС в МО представляет собой сложную и до сих пор не решенную задачу [1].

Поэтому для того, чтобы определить пьезоэффективные и электрофизические свойства этой области, нужны прямые эксперименты.

Для качественной оценки электрических параметров приборов, изготовленных на основе ЦТС, состав которых смешен в правую или левую сторону от МО, возможно использование аналитических зависимостей (уравнения (1)–(8)), определенных в данной работе.

На основании уравнения (3) построена зависимость изменения напряженности поля диполя от расстояния между диполями (рис. 3).

Как видно из рис. 3, влияние электрического поля диполя на соседний точечный заряд сводится к минимуму на расстоянии $r \geq 20 \text{ \AA}$, причем это влияние ослабевает с увеличением диэлектрической постоянной среды, в которой находятся диполи.

Таким образом, на расстоянии $r \sim 40 \text{ \AA}$ два диполя практически не "видят" друг друга, и в этом случае на взаимную ориентацию влияют, в первую очередь, упругие свойства окружающей среды. Увеличение модуля Юнга среды сопровождается снижением ее упругой податливости (уравнение (8)), что делает предпочтительным использование этих диэлектриков для изготовления на их основе преобразователей большой мощности.

Проведенный анализ позволяет адекватно оценивать поведение приборов на основе сегнетоэлектрических пленок.

Одним из перспективных сегнетоэлектрических материалов, используемых при изготовлении изделий микросистемной техники, является твердый раствор цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (ЦТС) с составом, близким к морфотропной фазовой границе, где $x \approx 0,52...0,55$, в виде пленочных структур.

Для изготовления приборов на основе пьезокерамических пленок необходимо, чтобы микрорельеф поверхности был с шероховатостью $R_a = \pm 10...15 \text{ нм}$. Это достигается при соотношении $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ (рис. 4). Также необходимо получать пленки с максимальным значением пьезоэлектрического коэффициента d_{33} .

При расчете параметров пьезоэлектрических устройств используется пьезоэлектрический мо-

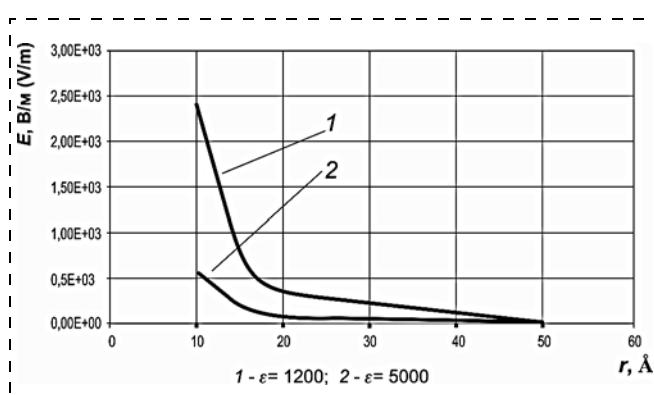


Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля диполя от расстояния между диполями для диэлектрической среды с различными значениями диэлектрической проницаемости

Fig. 3. Dependence of the electric dipole field on the distance between the dipoles of the dielectric medium with different dielectric permeability

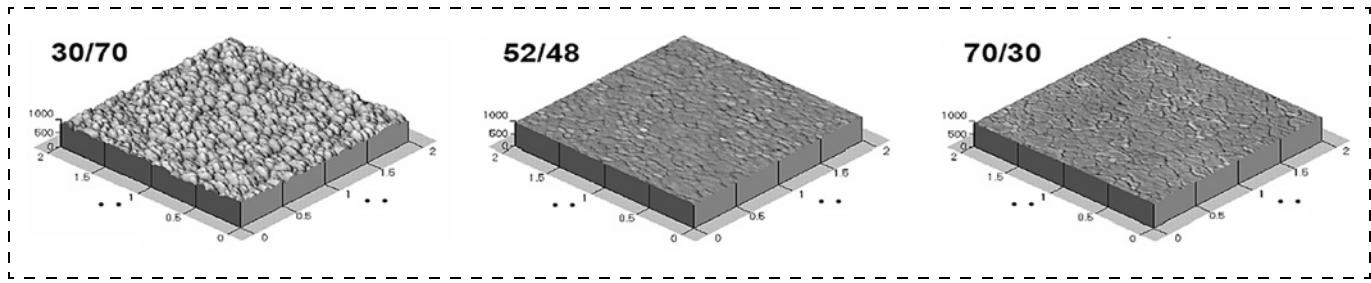


Рис. 4. Структура пленок в зависимости от соотношения Zr/Ti, толщина 1 мкм

Fig. 4. Structure of the films depending on the ratio of Zr/Ti, thickness 1 μm

дуль d . Пьезоэлектрический модуль — это величина генерируемого заряда (поляризации) на единицу механического давления, приложенного к пьезоэлектрическому материалу (или величина механической деформации пьезоэлектрического материала на единицу приложенного электрического поля).

Максимальное значение коэффициента d_{33} для пленок ЦТС достигается при соотношении $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ (рис. 5).

В настоящее время разработан тестовый кристалл, включающий элементы для отработки технологии получения тонких пленок ЦТС, а также тесты по отработке конструкции приборов: актиuatorов, акселерометров, датчиков давления и микрореле (рис. 6).

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- Показано, что методами математического моделирования можно провести модульный и

Основные направления развития изделий МСТ на основе пьезокерамических пленок

Main directions of development of MST products based on the piezoceramic films

Класс объектов <i>Object Class</i>	Направление разработок <i>Direction</i>
Микродатчики <i>Micsensors</i>	Интеллектуальные сенсоры, тактильные датчики, ПАВ датчики, бризовые датчики, микропереключатели <i>Intelligent sensors, tactile sensors, SAW sensors, breeze sensors, microswitches</i>
Оптоэлектромеханические микросистемы <i>Optoelectromechanical microsystems</i>	Адаптивная оптика, световоды, линии задержки <i>Adaptive optics, optical fibers, delay lines</i>
Микроэлектромеханические системы и машины <i>Microelectromechanical systems and machines</i>	Микромеханизмы, микроприводы, микродвигатели, микронасосы, микрогироскопы <i>Micromechanisms, microdrives, micromotors, micropumps, microgyroscopes</i>
Микросистемы энергообеспечения и преобразования энергии <i>Micro power supply and power conversion systems</i>	Автономные миниатюрные источники энергии, трансформаторы, твердотельные батареи <i>Autonomous miniature power sources, transformers, solid-state batteries</i>
Микроаналитические системы <i>Microanalytical systems</i>	Миниатюрные аналитические приборы <i>Miniature analytical instruments</i>
Биотехнические системы <i>Biotechnical systems</i>	Миниатюрные системы для диагностики организма и замещения органов <i>Miniature system for body diagnosis and organs' replacement</i>
Технологические микросистемы <i>Technological microsystems</i>	Микрореакторы, микроинструмент <i>Microreactors, microtools</i>
Микроробототехнические системы <i>Microrobotic systems</i>	Автономные многофункциональные минисистемы для специальных условий эксплуатации (самолеты и т.д.) <i>Autonomous multifunctional mini-systems for special environments (aircrafts, etc.)</i>
Устройства передачи, преобразования и приема сигналов <i>Transmission, transforming and signal receiving devices</i>	Пьезокерамические фильтры, пьезокерамические резонаторы, линии задержки, излучающие антенны модули, гидроакустическая антenna, приемники ИК излучения <i>Piezoceramic filters, piezoelectric ceramic resonators, delay lines, radiating antenna modules, sonar antenna, IR radiation receivers</i>

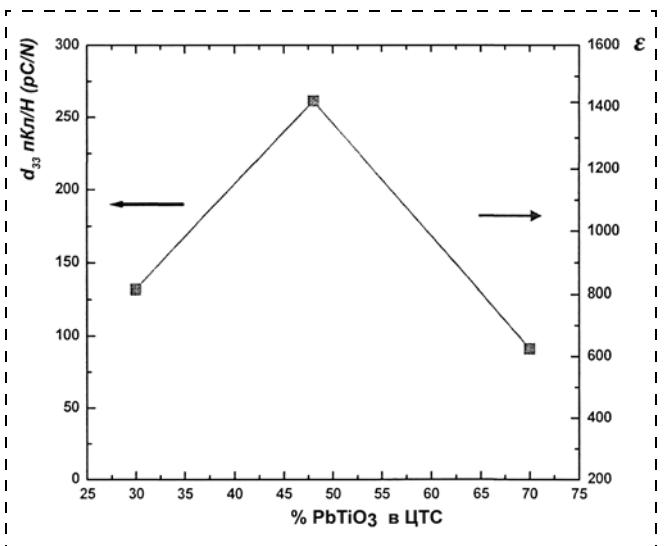


Рис. 5. Зависимость пьезомодуля d_{33} и диэлектрической постоянной среды от состава керамики

Fig. 5. Dependence of the piezoelectric coefficient d_{33} and dielectric constant of the medium from the composition of ceramics

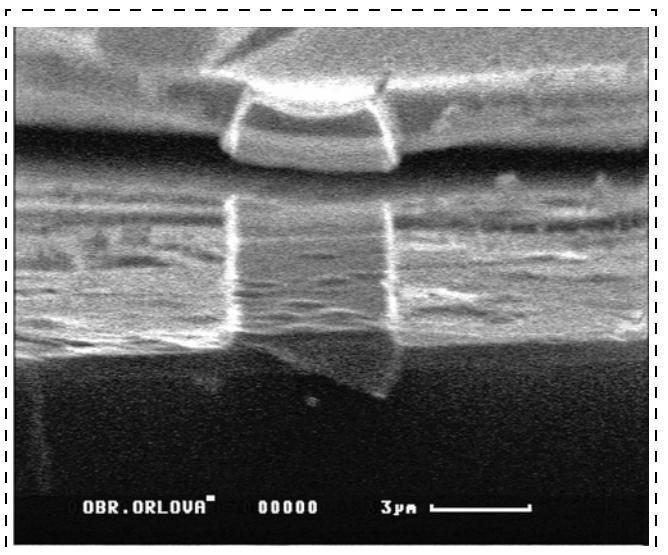


Рис. 6. Изображение микрореле (электронный микроскоп)

Fig. 6. Image of a microrelay (electron microscope)

гармонический анализы характеристик вибраций тонкопленочных балок на основе керамики ЦТС и спрогнозировать длительные динамические характеристики структуры.

- На основе рентгеноструктурных исследований показано, что оптимальным температурным интервалом для напыления сегнетоэлектрических пленок ЦТС со структурой типа первовскита является интервал 570...630 °С, а указанные температуры могут служить реперными точками при технологическом получении этих структур.
- Установлено, что пленки, полученные диодным напылением, являются более однородны-

ми по составу, чем пленки, полученные магнетронным напылением. При диодном напылении состав пленок однороден на площади диаметром до 80 мм (при диаметре пластины кремния 100 мм).

- Показано, что при оптимальных режимах напыления элементный и фазовый состав пленок цирконата титаната свинца соответствует составу мишени. Такое соответствие имеет место на 95 % толщины пленки, исключение составляет тонкая приповерхностная зона. Охлаждение подложки в процессе напыления пленки ниже оптимального температурного интервала приводит к изменению состава напыляемой пленки.
- На основании диэлектрических и пироэлектрических исследований установлено, что полученные пленки при комнатной температуре проявляют сегнетоэлектрические свойства.
- Разработана структура и топология конструкции семейства приборов: актиоаторов, акселерометров, датчиков давления и микрореле, полученных на основе тонких пленок ЦТС.

Список литературы

- Huang Z., Zhang Q., Whatmore R. W. Low temperature crystallization of lead zirconate titanate thin films by a sol gel method // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, N. 10. P. 7355–7361.
- Сигов А. Я. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 10. С. 83–91.
- Chen Q., Wong K. H. Growth of highly oriented of $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ film on porous silicon // Thin Solid Films. 2001. P. 1–3.
- Hiroshi Funakubo, Kuniharu Nagashima. Comparison of deposition behavior of $Pb(Zr, Ti)O_3$ film and its end-member-oxide films prepared by MOCVD // Thin Solid Films. 2000. P. 261–265.
- Данцигер А. Я., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А., Сахненко В. П., Клевцов А. Н., Дудкина С. И., Шилкина Л. А., Дергунова Н. В., Рыбянец А. Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 2001. Т. 1. С. 408.
- Crescini D., Marioli D. Large bandwidth and thermal compensated piezoelectronic think-film acceleration transducer // Sensors and Actuators. 2001. P. 131–138.
- Такиев А. С. Будущие технологии памяти: FeRAM изнутри // 3D News.
- Лалетин Р. А., Бурханов А. И., Шильников А. В., Сигов А. С., Воротилов К. А. Поведение доменной структуры в электромеханических полях в тонких сегнетоэлектрических пленках PZT // Междунар. научно-практическая конф. Ростов-на-Дону, Россия. 2005. С. 111.
- Lian L., Sottos N. R. Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties lead zirconate titanate thin films // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87, N 8. P. 3939–3941.
- Cattan Eric, Velu Gabriel, Haccart Thibaut. Remanent piezoelectric constant of PZT thin films // Ferroelectrics. 1999. N. 1–4. P. 307–314.

Physical and Technological Features of Formation of Ferroelectric Films for the Storage Cells

Modern micro processing technologies allow manufacture of small size and cost-effective integral piezoceramic transducers. The most suitable, technologically debugged process with a number of advantages is a magnetron deposition. The magnetron deposition is a widespread and well-known method in microelectronic manufacturing. Application of this method allows us to integrate the segnetoceramic structure formation into a standard chip manufacturing technological process. Taking into account all the mentioned above, it is quite important to fabricate a segnetoceramic microstructure on a monocrystalline silicon surface using the magnetron deposition. A laboratory technology for manufacture of the multilayer structures by deposition of the piezoceramic layers on silicon was developed. Stable technological process of deposition of the piezoceramic layers on silicon will make possible a significant progress in manufacture of active MEMS devices and sensors.

Keywords: PZT thin films, piezoceramic, piezomaterials, technologies

The ferroelectric is polarized under the influence of the electric field. The hysteresis loop arises depending on the polarity of the voltage. Fig. 1 shows the hysteresis loop at which the states of the memory cell are designated as "0" and "1". According to the energy value, they are separated so that you can spend their identification.

The following notations are adopted: P_H — polarization of saturation, when the dipoles are rotated along the field; P_r — residual polarization at $U=0$ (if the dipoles did not change direction after removing of the electric field, the residual polarization and (P_r) and the polarization of saturation (P_H) are equal); U_K — the coercive stress at which the dielectric polarization becomes equal to zero. In a multidomain crystal at U_K , the half of dipoles are oriented along the field, and the other — against, while the total polarization of the crystal is equal to zero.

The purposeful synthesis of new materials or total modification of properties of the technological layers are required in connection with the expansion of the range of products on the base of ferroelectric materials, with increasing requirements imposed to technical and operational characteristics (low control voltages, high sensitivity to external influences, uniformity and reproducibility of the electrical properties and so on). This should be accompanied by targeted changes in the stoichiometry of the structure, phase composition and ferroelectric layers.

To implement this, it is necessary to establish a reliable relationship of the parameters listed above with electro-physical properties of ferroelectric structures and electrical parameters of the devices based on them.

Obviously, increasing the switching frequency from "0" to "1" and hysteresis, as well as logic level "0" and "1" for the ferroelectric capacitor will change. To reduce the switching time with the logic levels "0" and "1", it is necessary that the polarization and depolarization of the dielectric passed at high speed, and for this we need to increase the mobility of the dipoles in the polarized dielectric medium. To rotate the dipole, it is

necessary to overcome the energy barrier of the strain energy and the electric energy of the dipoles in a medium with dielectric permittivity ϵ and density ρ . The coercive force F_K is largely dependent on the size of grains of the ferroelectric film. The grain growth reduces the internal stress in the film, resulting in reduced F_K ; reduced intensity E of the electric field, changing the orientation of the dipoles.

As follows from the experiment [1], this can be achieved by increasing the sintering temperature T_c of the ferroelectric film powder. Increase in the mobility of the dipoles is accompanied by an increase in its residual polarization P_r . The dipole placed in an external electric field is affected by the force

$$F = P_l \frac{\delta E}{\delta l}, \quad (1)$$

where l — the distance between the dipole charges; P_l — dipole moment.

The force F is directed along the vector $\delta E/\delta l$ and tends to move the dipole in the region of large values of E .

At this, the dipole moment P_l is given by

$$P_l = \frac{\epsilon_0(\epsilon - 1)EI}{2\cos\varphi}, \quad (2)$$

where φ — the angle between the dipole axis and the intensity vector E ; ϵ_0 — dielectric constant.

When the dipole is oriented parallel to the field, the $\cos\varphi = 1$. This is due to dielectric polarization in an external electric field. Through this process, the ferroelectric ceramics, which is unpolarized in the isotropic state, due to the random distribution of crystal domains becomes the polar piezoelectric texture. The process of polarization is determined by the following parameters: the strength of the polarizing field, temperature and time of exposure of the dielectric under the electric field. The polarization temperature is most effective at 271...283 K, which is lower than the Curie temperature (T_K) [1].

For ceramics based on titanium — lead (PZT) T_K is 523...623 K. The polarization time is determined experimentally, when the maximum number of dipoles are oriented parallel to the electric field vector.

The polarizing field must exceed the coercive force and to be applied to the sample, which is at a temperature below the Curie point, while the leakage current through the sample should be minimal. As shown in [1], the solid solutions of multicomponent systems based on PZT have a sufficiently high volume resistivity R_v : $R_v = 373$ K at $10^8 \dots 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ and the polarizing field is 3,5—4,5 kV/mm. Polarization occurs at 413...433 K for 20 min followed by cooling with an electric field up to 353...363 K for 25—30 min [1].

The dipole's electric field strength E , at the distance r can be determined from equation

$$E = \frac{P_l}{2\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}. \quad (3)$$

At polarization of the structural complex of a dielectric, the electric field (E'), causing the displacement of the charges (polarization) in it, equal to

$$E' = E + P_l/(\beta\epsilon\epsilon_0), \quad (4)$$

where β — polarizability of molecule of the structural complex.

The second term in equation (4) gives the contribution due to the electrostatic field of adjacent structural complexes, in this case — due to the dipole moment P_l .

The polarizability of the molecule can be determined from the ratio of Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A \beta}{3}, \quad (5)$$

where μ , ρ — the molecular weight and density of the material, respectively; N_A — Avogadro's number.

Dipole energy W_1 in the external electric field of another dipole is equal to:

$$W_1 = -\frac{3P_{l1}P_{l2}\cos\varphi}{2\pi\epsilon\epsilon_0 rl_1l_2}, \quad (6)$$

where P_{l1} , P_{l2} is the dipole moments of the first and second dipoles, r — the distance between dipoles, l_1 , l_2 — the distance between the charges of the first and second dipoles, respectively, ϵ — the dielectric permittivity of the dielectric, separating the dipoles.

To ensure relatively free movement of the dipoles to each other, it is necessary to apply a force greater than the energy of their interaction. In the dielectric polarization, as noted, it is heated. In this case, the thermal energy leads to misorientation of the dipoles, and it can be written as

$$W_1 = -\frac{2P_{l1}^2P_{l2}^2\cos\varphi}{3kTr^6}, \quad (7)$$

where k — Boltzmann constant; T — temperature.

To orient the relatively free dipole in the direction of the electric field in the dielectric (E'), force F must be applied to move it in a polar medium:

$$F = \frac{d_{33}}{S_{33}} E'S, \quad (8)$$

where S_{33} — the elastic compliance environment for the direction parallel to the polarization axis; Y_{33} — Young's modulus; d_{33} — piezo module — induced polarization in direction 3 (parallel to the axis of polarization) per unit of mechanical pressure applied in the direction of 3; S — area of the dielectric.

The dipoles, changing its position in the electric field change and value of the piezoelectric coefficient by changing the $E\cos\varphi$.

It is obvious that even in strong polarizing field not all domain turns can be realized. The closer the shape of the cubic unit cell, the less energy is expended on the mechanical strain at the domain reorientation. These deformations are determined by spontaneous deformation of the cell, i.e. you can expect an increase in the number of domain reorientation with cell's decreases, which should lead to higher values of residual polarization P_r .

The above analysis is valid for dielectric materials with a constant phase and structural composition.

The most studied component system of lead zirconate titanate (PZT) $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ is widely used in the development of various ferroelectric and piezoelectric devices.

Fig. 2 shows dependencies of the residual polarization P_r , the permittivity $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, where the index T is the permittivity at constant pressure, and the piezoelectric voltage coefficient g_{33} [1] depending on the composition of solid solutions of PZT system.

The lines in fig. 2 are selected by the morphotropic area (MA), which is located between the tetragonal (T) and rhombohedral (P₃) regions. The maximum residual polarization $P_r = 48 \cdot 10^2 \text{ C/m}^2$ belongs to the composition of the PZT with a rhombohedral structure, which does not have the maximum values of piezoelectric parameters.

Conflicting points of view expressed on the properties of the tetragonal and rhombohedral phases in MA. For example, in [2—7] is concluded to change the structural parameters of coexisting phases in this area, as in others [8] claims their immutability. However, there is another point of view [9], according to which MA has a complex structure, different for central and peripheral parts of it. The explanation and more quantitative description of the set of electromechanical parameters of PZT in MA is a complex and still not solved problem [1]. Therefore, in order to determine the piezoelectric coefficients and the electrical properties of this area, we need direct experiments.

For the qualitative assessment of the electrical parameters of devices manufactured on the basis of PZT, the composition of which is offset to the right or left side of MA, the analytical dependencies of the equations (1)–(8) defined in this paper can be used.

The dependence of the dipole field change on the distance between the dipoles (fig. 3) is based on the equation (3).

As can be seen from fig. 3, the influence of the electric field of the dipole in the neighboring point charge is reduced to a minimum at a distance $r \geq 20 \text{ \AA}$, and it decreases with the increase of the dielectric constant of the medium, where the dipoles are placed. Thus, at a distance $r \sim 40 \text{ \AA}$ two dipoles almost not "see" each other and in this case, the elastic properties of the environment primarily affects on the relative orientation.

Increasing the Young's modulus of the medium is accompanied by a decrease in its elastic compliance (equation (8)), which makes the preferred use of such dielectrics for manufacturing on their base of high power converters.

The analysis allows to adequately assess the behavior of the devices based on ferroelectric films.

One promising ferroelectric materials used in the manufacture of microsystem technology is a solid solution of lead zirconate-titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ with a composition close to morphotropic phase boundary, where $x \approx 0.52 \dots 0.55$ in the form of film structures (Table).

For manufacturing of devices based on piezoelectric films it is need to make the surface microtopography roughness of $R_a = \pm 10 \dots 15 \text{ nm}$. This is achieved with a ratio of $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ (fig. 4). It is also necessary to obtain films with a maximum value of the piezoelectric coefficient d_{33} . The maximum value for the coefficient d_{33} PZT for films is achieved with a ratio of $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ (fig. 5).

When calculating the parameters of piezoelectric devices we use the piezoelectric module d . The piezoelectric module — is the amount of generated charge (polarization) by one of mechanical pressure applied to the piezoelectric material (or the amount of mechanical deformation of the piezoelectric material per unit of applied electric field).

Currently, a test chip that includes elements for developing the technology of PZT thin films was developed, as well as tests to simulate the design of devices: actuators, accelerometers, pressure sensors, and micro-relays (fig. 6) were made.

The following conclusions were made basing on the research:

- It is shown that the modular and harmonic analysis of the characteristics of thin-film beam vibrations based on PZT ceramics and predict the long-term dynamic characteristics of the structure can be made on the base of the mathematical modeling.

- On the basis of X-ray diffraction studies have shown that the optimum temperature range for deposition of segnetoelectrical PZT films with a perovskite structure is a range of $570 \dots 630 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and these temperatures can serve as reference points when obtaining technological structures.
- It was found that the films obtained by diode sputtering are more uniform by composition, than films prepared by magnetron sputtering. At diode sputtering, the composition of the films is uniform in an area with a diameter up to 80 mm (with a diameter of silicon wafer of 100 mm).
- It is shown that under optimal conditions of deposition, the element and phase composition of the films of lead zirconate titanate corresponds to the composition of the target. This match takes place on 95 % of the film thickness, with the exception of a thin surface zone. Cooling of the substrate during film deposition below the optimum temperature range alters the composition of the deposited film.
- Based on pyroelectric and dielectric studies it is determined that the film obtained at room temperature shows ferroelectric properties.
- The structure and topology structure of the family of devices: actuators, accelerometers, pressure sensors and microrelays obtained on the basis of PZT thin films.

References

1. Huang Z., Zhang Q., Whatmore R. W. Low temperature crystallization of lead zirconate titanate thin films by a sol gel method, *J. Appl. Phys.* 1999, vol. 85, no. 10, pp. 7355–7361.
2. Sigov A. Ya. Segnetoelektricheskiye tonkiye plenki v mikroelektronike, *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*, 1996, no. 10, pp. 83–91. (in Russian).
3. Chen Q., Wong K. H. Growth of highly oriented of $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ film on porous silicon, *Thin Solid Films*, 2001, pp. 1–3.
4. Funakubo H., Nagashima K. Comparison of deposition behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ film and its end-member-oxide films prepared by MOCVD, *Thin Solid Films*, 2000, pp. 261–265.
5. Dantsiger A. Ya., Razumovskaya O. N., Reznichenko L. A., Sakhnenko V. P., Klevtsov A. N., Dudkina S. I., Shilkina L. A., Dergunova N. V., Rybyanets A. N. *Mnogokomponentnye sistemy segnetoelektricheskikh slozhnykh oksidov: fizika, kristallokhimiya, tekhnologiya. Aspekty dizayna pyezoelektricheskikh materialov*, Rostov na Donu, izd-vo Rostovskiy universitet, 2001, vol. 1. 408 p. (in Russian).
6. Crescini D., Marioli D. Large bandwidth and thermal compensated piezoelectronic think-film acceleration tranducer, *Sensors and Actuators*, 2001, pp. 131–138.
7. Takiev A. S. Budushchie tekhnologii pamiatii FeRAM iznutri, *3D News*. (in Russian).
8. Laletin R. A., Burkhanov A. I., Shilnikov A. V., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Povedeniye domennoy struktury v elektromekhanicheskikh poliyakh v tonkikh segnetoelektricheskikh plenkah RZT, *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya*, Rostov na Donu, Rossiya 2005, pp. 111 (in Russian).
9. Lian L., Sottos N. R. Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, no. 8, pp. 3939–3941.
10. Cattan E., Velu G. L., Haccart T. Remanent piezoelectric constant of PZT thin films, *Ferroelectrics*, 1999, no. 1–4, pp. 307–314.

М. О. Макеев, канд. техн. наук, науч. сотр., e-mail: mc.stiv@gmail.com, **С. А. Мешков**, канд. техн. наук, доц., e-mail: meschkow@bmstu.ru, **Ю. А. Иванов**, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: y-a-ivanov@mail.ru, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

ИССЛЕДОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ AI И Si В AlAs/GaAs РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

Поступила в редакцию 17.03.2016 г.

Проведены исследования деградации наноразмерных AlAs/GaAs резонансно-туннельных гетероструктур вследствие диффузии составляющих их элементов. Диффузия Al и Si в GaAs происходит преимущественно по отрицательно ионизованным вакансиям галлия с зарядовым состоянием -3 . Коэффициент диффузии зависит также от концентрации n -легирующей примеси в соответствии с эффектом уровня Ферми. Анализ литературных данных по коэффициентам диффузии Al и Si в GaAs показал, что они сильно варьируются в зависимости от условий изготовления гетероструктур. Значения коэффициентов диффузии, полученные авторами настоящей статьи, согласуются с данными зарубежных исследователей, что позволяет использовать их для оценки скорости деградации AlAs/GaAs резонансно-туннельных гетероструктур и параметров резонансно-туннельных диодов на их основе в заданных условиях эксплуатации.

Ключевые слова: AlAs/GaAs-гетероструктура, резонансно-туннельный диод, деградация, коэффициент диффузии, механизм диффузии, вакансии галлия, термическое воздействие, надежность

Введение

Особенностью резонансно-туннельных диодов (РТД) на основе наноразмерных AlAs/GaAs-гетероструктур с поперечным токопереносом является возможность формирования вольт-амперных характеристик (ВАХ) различной формы путем подбора параметров гетероструктуры [1]. Вкупе с высоким быстродействием [2–4] данная особенность обуславливает перспективность применения РТД в таких областях, как наземная и спутниковая связь, радиочастотная идентификация, инвазивная биосенсорика и др. [5–8].

Для РТД на основе наноразмерных AlAs/GaAs-гетероструктур проблемы прогнозирования и обеспечения надежности актуальны вследствие чувствительности параметров гетероструктуры к процессам деградации ввиду малости толщин слоев (до нескольких атомарных слоев). Интенсивность деградации наноматериала (гетероструктуры) зависит как от конструкторско-технологических факторов (толщины слоев, элементного состава слоев, дефектов кристаллической решетки и др.), так и от эксплуатационных факторов (температуры, ионизирующих излучений и т.д.), вызывающих ускорение диффузии. Поскольку электрические параметры РТД определяются квантово-механическими явлениями, происходящими в наноразмерных элементах гетероструктуры, то любые изменения в гетероструктуре приводят к изменению характеристик диодов, что может быть причиной постепенного отказа устройства на их основе в процессе эксплуатации. В настоящей работе проводится исследование деградации наноразмерных резонансно-туннельных AlAs/GaAs-гетероструктур вследствие диффузии составляющих их элементов.

Результаты исследований

РТД содержит резонансно-туннельную структуру (РТС) (набор слоев AlAs/GaAs), приконтактные области (слои Si-легированного GaAs) и омические контакты (рис. 1, см. третью сторону обложки). РТС состоит из слоев толщиной до нескольких атомарных слоев, чем обусловлена высокая чувствительность ВАХ РТД к изменению ее параметров [9–10]. Межслойная диффузия в РТС и в приконтактных областях приводит к изменению формы потенциальных барьеров и ямы РТС и положения уровня Ферми в приконтактных областях и, как следствие, к изменению условий токопереноса в РТС. В качестве деградационных процессов в настоящей работе рассматривается диффузия Al в РТС и Si в приконтактных областях РТД.

Основным механизмом диффузии как Al, так и Si в GaAs является диффузия по вакансиям галлия V_{Ga} [11]. Это связано с тем, что атомы Al и Si имеют сходные массы и размеры и располагаются в подрешетке галлия (при степенях легирования менее $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Это позволяет оценивать коэффициент диффузии Al в GaAs по коэффициенту диффузии Si, и наоборот. Вклад других дефектов (вакансии мышьяка V_{As} , междоузельные дефекты I_{Ga} и I_{As} , антиструктурные дефекты Ga_{As} и As_{Ga}) по сравнению с V_{Ga} мал [11, 12].

Вакансии галлия в GaAs могут быть нейтральными V_{Ga}^0 и отрицательно ионизованными с -1 , -2 и -3 зарядовыми состояниями V_{Ga}^- , V_{Ga}^{2-} , V_{Ga}^{3-} . Это является следствием того, что точечные дефекты вносят энергетические уровни в запрещенную зону полупроводника.

Общая концентрация вакансий галлия определяется по формуле

$$C_{V_{\text{Ga}}}^-(n) = C_{V_{\text{Ga}}^0}(n_i) + \left(\frac{n}{n_i}\right) C_{V_{\text{Ga}}^-}(n_i) + \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 C_{V_{\text{Ga}}^{2-}}(n_i) + \left(\frac{n}{n_i}\right)^3 C_{V_{\text{Ga}}^{3-}}(n_i),$$

где $C_{V_{\text{Ga}}^{q-}}$ — термодинамически равновесная кон-

центрация вакансий галлия V_{Ga}^{q-} , см^{-3} ; n и n_i — концентрации электронов в зоне проводимости и собственных носителей заряда соответственно, см^{-3} .

Зависимость концентрации вакансий галлия V_{Ga} от концентрации n -легирующей примеси, определяющей положения уровня Ферми, получила название эффекта уровня Ферми [13—21]. Поэтому любая обработка, влияющая на уровень Ферми (например, отжиг, легирование и т.д.), будет изменять концентрацию точечных дефектов.

Значения термодинамически равновесных концентраций V_{Ga}^{q-} определяются как [14, 19—20]

$$C_{V_{\text{Ga}}^{q-}}(n_i) \approx C^* P_{\text{As}_4}^{1/4} T^{-5/8} \exp\left(\frac{C^f V_{\text{Ga}}^{q-}}{k_B T}\right),$$

где C^* — предэкспоненциальный фактор; P_{As_4} — давление паров мышьяка, атм.; C^f — свободная энергия Гиббса образования вакансии V_{Ga}^{q-} , эВ; k_B — постоянная Больцмана ($k_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К); T — температура, К.

Таким образом, концентрация вакансий галлия $C_{V_{\text{Ga}}^{3-}}$ зависит от температуры, степени легирования (n), давления паров As (P_{As_4}), метода изготовления (технологии).

Рассмотрим, как зависит концентрация вакансий галлия от температуры и степени легирования n . Исходя из анализа выражения (1) можно предположить, что вакансии галлия V_{Ga}^{3-} будут преобладать в количественном отношении. И это подтверждают работы Тана и др. [14, 15], в которых были получены зависимости относительных концентраций вакансий галлия различной степени заряда исходя из рассчитанных Бараффом и Шлютером [22] акцепторных уровней энергии вакансий галлия V_{Ga}^- , V_{Ga}^{2-} , V_{Ga}^{3-} .

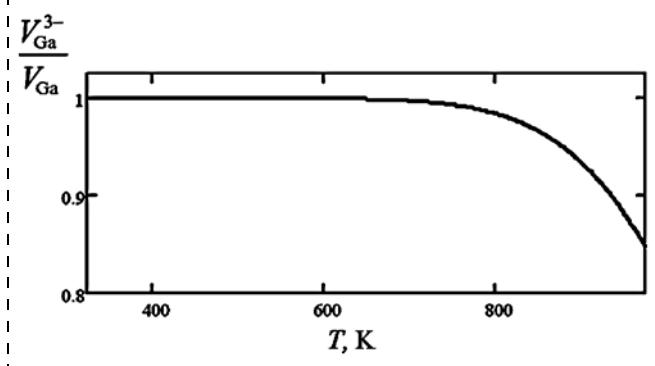


Рис. 2. График зависимости отношения концентрации отрицательно ионизованных вакансий галлия с зарядовым состоянием минус 3 к общей концентрации вакансий от температуры при степени легирования $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Fig. 2. Graph of the ratio of the concentration of negatively ionized gallium vacancies with the charge state of -3 to the total concentration of vacancies on the temperature at a doping degree of $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

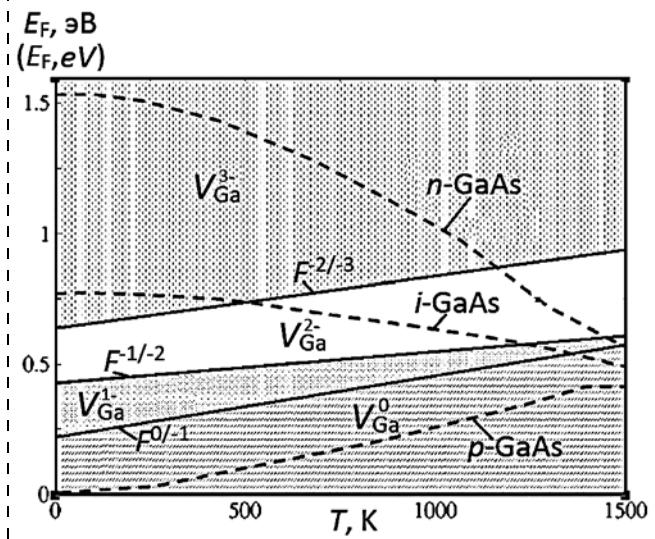


Рис. 3. Зависимости энергетических уровней вакансий галлия и уровней Ферми n -, p - и i -GaAs от температуры. Области, обозначенные через V_{Ga}^m , показывают диапазоны температур и степеней легирования, где преобладает то или иное зарядовое состояние

Fig. 3. Dependence of the energy levels of gallium vacancies and Fermi levels n -, p - and i -GaAs from temperature. Areas designated by V_{Ga}^m show temperatures ranges and degrees of doping, where a particular charge state is dominated

То, что вакансии галлия V_{Ga}^{3-} преобладают по сравнению с другими, наглядно представлено на графике отношения концентрации V_{Ga}^{3-} к общей концентрации вакансий в зависимости от температуры (рис. 2).

В работе Аль-Мелуи [23] было показано, что преобладание того или иного зарядового состояния вакансий галлия определяется температурой и положением уровня Ферми (рис. 3). Этот вывод

был подкреплен расчетом разностей свободных энергий различных зарядовых состояний в зависимости от температуры:

$$F^{0/-1} = 0,22 + 2,74k_B T;$$

$$F^{-1/-2} = 0,42 + 1,42k_B T;$$

$$F^{-2/-3} = 0,63 + 2,28k_B T,$$

где $F^{l/m}$ — разность свободных энергий зарядовых состояний l и m .

Исходя из этого для собственного GaAs вакансины галлия с зарядовым состоянием -3 (V_{Ga}^{3-}) преобладают вплоть до температуры 520 К, а для n -легированного GaAs V_{Ga}^{3-} преобладают для больших значений температур порядка 1200 К. Поэтому возможно ускорение диффузионного размытия резонансно-туннельной структуры в случае попадания в нее атомов Si.

При рассмотрении диффузии Si в GaAs следует также иметь в виду, что по своей природе примесь кремния обладает амфотерными свойствами, т.е. может повышать как электронную проводимость GaAs (при внедрении в подрешетку Ga), так и дырочную проводимость (при внедрении в подрешетку As). При легировании кристалла GaAs кремнием в целях получения проводимости n -типа до концентрации $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ кремний встраивается в подрешетку галлия, и концентрация электронов с ростом концентрации кремния линейно увеличивается. При дальнейшем росте концентрации Si наблюдается снижение скорости увеличения концентрации электронов, что и соответствует эффекту электрической компенсации примесных ионов [16, 24, 25].

Основной количественной характеристикой скорости диффузионных процессов является коэффициент диффузии D . Он зависит от температуры (закон Аррениуса) и от концентрации n -легирующей примеси (эффект уровня Ферми):

$$D_{\text{Al},\text{Si}}(n) = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3,$$

где $D_{\text{Al},\text{Si}}(n)$ — коэффициент диффузии Al и Si в n -легированном GaAs; D_0 — предэкспоненциальный множитель, $\text{см}^2/\text{с}$; E_a — энергия активации деградационного процесса, эВ.

Анализ литературных данных по коэффициентам диффузии Al и Si в GaAs [14—21, 40] показал, что они сильно варьируются в зависимости от условий изготовления гетероструктур. Это связано с тем, что дефектность выращиваемых гетеро-

структур зависит от большого числа технологических факторов, таких как температура подложки (600...650 °C) при проведении молекуларно-лучевой эпитаксии, давление в камере, температура и время проведения отжига, дефектность исходной подложки и многое другое.

В работе [13] Вагер определил, что в случае диффузии в GaAs по вакансиям галлия энталпия активации диффузии ΔH должна быть от 3 до 4 эВ, а предэкспоненциальный множитель D_0 должен быть равен от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$. Это дает физически адекватные значения энтропии активации ΔS_a порядка $6k_B$.

Мей и др. [26] провели исследование взаимной диффузии в сверхрешетках AlAs/GaAs методом ВИМС. Они обнаружили, что диффузия Al в AlAs/GaAs сильно зависит от степени легирования слоев Si и описали ее в следующем виде:

$$J_{\text{Al}} = -\alpha D_{\text{eff}}(\text{Si}) \frac{\partial C_{\text{Al}}}{\partial x},$$

где J_{Al} — диффузионный поток Al; α — температурно-зависимый корреляционный фактор (в работе определен как $-0,06$); $D_{\text{eff}}(\text{Si})$ — эффективный коэффициент диффузии Si; C_{Al} — концентрация Al.

Тану, Гесселю и др. принадлежат разработка эффекта уровня Ферми [14—21], наибольшее число работ по диффузии Si, Al, Ga в GaAs и наибольшее разнообразие в коэффициентах диффузии в GaAs.

В работе [16] рассматривается диффузия Si по вакансиям галлия V_{Ga}^0 и V_{Ga}^{3-} с преобладанием диффузии по V_{Ga}^0 при степенях легирования до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Рассчитанный коэффициент диффузии дает завышенные значения для собственного GaAs и не отражает тот факт, что диффузия преимущественно протекает по V_{Ga}^{3-} . Тем не менее, приведем коэффициенты диффузии кремния по вакансиям галлия V_{Ga}^0 (D_{SG}^0) и V_{Ga}^{3-} (D_{SG}^{3-}), определенные в этой работе:

$$D_{SG}^0 = 3,83 \cdot 10^{-3} e^{\left(\frac{-2,43}{k_B T}\right)},$$

$$D_{SG}^{3-} = 5,2 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-4,98}{k_B T}\right)} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3.$$

В последующих работах Тан и др. рассматривают диффузию в n -легированном и собственном GaAs исключительно через V_{Ga}^{3-} . В [17—19] Тан,

Гёзель и др. провели исследования коэффициента диффузии Ga в GaAs. Он оказался равен

$$D_{\text{Ga}}(n_i) = 2,9 \cdot 10^8 e^{\left(\frac{-6}{k_B T}\right)}.$$

Данный коэффициент не отражает физический смысл, поскольку, исходя из него, энтропия активации диффузии принимает завышенное значение ΔS_a порядка $26k_B$, а коэффициент диффузии принимает слишком низкие значения.

В работе [20] определены коэффициент диффузии Si в GaAs:

$$D_{\text{Si}}(n_i) = 5,2 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-4,98}{k_B T}\right)},$$

что в 10 раз больше значения в [16].

Особняком стоит работа [21], в которой представлены коэффициенты диффузии Si для случая исходящей диффузии:

$$D_{\text{Si}}(n_i) = 6,77 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-3,91}{k_B T}\right)}.$$

Этот коэффициент диффузии обладает, напротив, самыми большими расчетными значениями.

В работе [30] Брахт и др. провели исследование коэффициентов диффузии Ga и Al в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -структурах с разными значениями x в диапазоне температур от 800 до 1160 °C. Было определено, что для диффузии Al в GaAs $\Delta H = (3,50 \pm 0,08)$ эВ, а $\ln D_0 = (-1,77 \pm 0,80)$ см²/с. Это соответствует значению

$$D_{\text{Al}} = 0,17 e^{\left(\frac{-3,5}{k_B T}\right)}.$$

В [31] Ви и др. определили коэффициент взаимной диффузии в гетероструктурах AlGaAs/GaAs в диапазоне температур от 750 до 1150 °C и получили значение

$$D_{\text{AlGaAs}} = 0,2 e^{\left(\frac{-3,5}{k_B T}\right)}.$$

В работе [32] проведено исследование Al—Ga диффузии внутри AlGaAs/GaAs-гетероструктур при температурах от 700 до 1050 °C и было определено, что в вакууме $\ln D_0 = (1,16 \pm 2,10)$ см²/с и $\Delta H = (4,05 \pm 0,21)$ эВ, а при $P_{\text{As}_4} = 1 \cdot 10^5$ Па — $\ln D_0 = (12,70 \pm 2,45)$ см²/с и $\Delta H = (4,91 \pm 0,23)$ эВ.

В [33] Ванг и др. определили коэффициент самодиффузии Ga в GaAs методом ВИМС:

$$D_{\text{Ga}}(n_i) = 43 e^{\left(\frac{-4,24}{k_B T}\right)}.$$

В работе [34] методом ИК спектроскопии проведено определение коэффициента диффу-

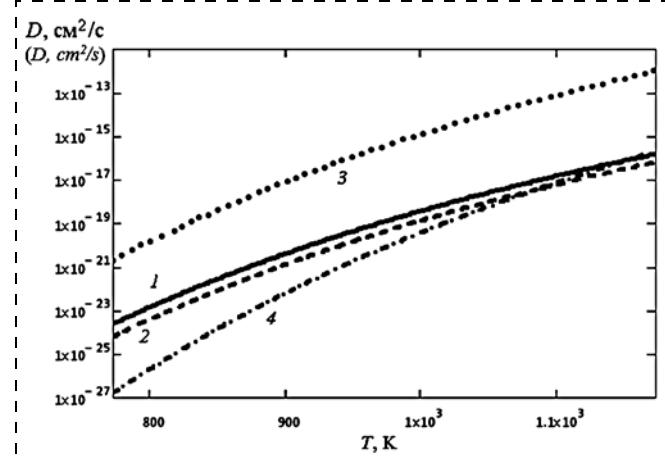


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии Al и Si в собственном GaAs от температуры по данным публикаций: 1 — [30, 36–40]; 2 — [31]; 3 — [21]; 4 — [20]

Fig. 4. Dependencies of Si and Al diffusion coefficients in own GaAs on temperature according publications: 1 — [30, 36–40]; 2 — [31]; 3 — [21]; 4 — [20]

зии атомов Al в GaAs, который оказался равен $2 \cdot 10^{-19}$ см²/с при 700 °C.

В [35] Миррей и др. исследовали диффузию Si при температурах от 700 до 950 °C и получили следующую зависимость коэффициента диффузии от температуры и степени легирования:

$$D_{\text{Si}}(n) = 60,1 e^{\left(\frac{-3,9}{k_B T}\right)} \left(\frac{n}{n_i}\right)^2.$$

Данный коэффициент диффузии описывает случай диффузии по отрицательно дважды ионизованным вакансиям галлия, что, как показано выше, является ошибочным.

В работах авторов настоящей статьи [36–40] методом ИК спектральной эллипсометрии определены коэффициенты диффузии Al и Si в GaAs:

$$D_{\text{Al},\text{Si}} = 0,17 \exp\left(-\frac{3,5}{k_B T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^3,$$

$$D_{\text{Al},\text{Si}} = 0,22 \exp\left(-\frac{3,5}{k_B T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^3.$$

Проведем сопоставление найденных в литературе коэффициентов диффузии [14–21, 25–40]. Наиболее характерными с нашей точки зрения являются следующие коэффициенты диффузии Al и Si в GaAs:

— в работах [30, 36–40], где $E_a = 3,5$ эВ, $D_0 = 0,17$ см²/с;

— в работе [31], где $E_a = 3,6$ эВ, $D_0 = 0,2$ см²/с;

— в работах [20], где $E_a = 4,98$ эВ, $D_0 = 5,2 \cdot 10^5$ см²/с, и [21], где $E_a = 3,91$ эВ, $D_0 = 6,77 \cdot 10^4$ см²/с (случай исходящей диффузии).

Эти данные представлены на рис. 4.

Предэкспоненциальный множитель D_0 определяет энтропию активации диффузии ΔS_a , при этом физически адекватные значения энтропии ΔS_a при диффузии по вакансиям галлия должны быть около $6k_B$. Этому критерию удовлетворяют D_0 из работ [30–31, 36–40], в которых ΔS_a оказывается равным $5k_B$.

Заключение

Диффузия Al и Si в GaAs происходит преимущественно по отрицательно ионизованным вакансиям галлия с зарядовым состоянием -3. Коэффициент диффузии зависит также от концентрации n -легирующей примеси в соответствии с эффектом уровня Ферми. Поэтому возможно ускорение диффузионного размытия резонансно-тунNELьной структуры в случае попадания в нее атомов Si. Это следует учитывать при прогнозировании надежности РТД.

Анализ литературных данных по коэффициентам диффузии Al и Si в GaAs показал, что они сильно варьируются в зависимости от условий изготовления гетероструктур. Это связано с тем, что дефектность выращиваемых гетероструктур зависит от большого числа технологических факторов, таких как температура подложки (600...650 °C) при проведении молекулярно-лучевой эпитаксии, давление в камере, температура и время проведения отжига, дефектность исходной подложки и многое другое.

Значения коэффициентов диффузии, полученные авторами настоящей статьи, согласуются с данными зарубежных исследователей, что позволяет использовать их для оценки скорости деградации AlAs/GaAs PTC и параметров РТД на их основе в заданных условиях эксплуатации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-37-60067 мол_а_дк.

Список литературы

1. Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Shashurin, V. D. Subharmonic mixer with improved intermodulation characteristics based on a resonant tunnel diode // Journal of Communications Technology and Electronics. 2010. Vol. 55, Iss. 8. P. 982–988.
2. Иванов Ю. А., Мешков С. А., Синякин В. Ю., Федоренко И. А., Федоркова Н. В., Федоров И. Б., Шашурин В. Д. Повышение показателей качества радиоэлектронных систем нового поколения за счет применения резонансно-тунNELьных нанодиодов // Наноинженерия. 2011. № 1. С. 34–43.
3. Frenksley W. R. Quantum transport calculation of the small-signal response of a resonant tunneling diode // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51, Iss. 6. P. 448–450.
4. Suzuki S., Asada M., Teranishi A., Sugiyama H., Yokoyama H. Fundamental Oscillation of Resonant Tunneling Diodes above 1 THz at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97, N. 24. P. 242102.
5. Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Sinyakin V. Yu., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Shashurin V. D. Investigation of UHF low power rectifier based on resonant tunneling diode // CriMiCo 2010 — 2010 20th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings (Sevastopol: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.) 2010. P. 859–860.
6. Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Shashurin V. D. Spectral characteristics of the subharmonic mixer (SHM) of radio signals on the basis of the resonant-tunnelling diode // CriMiCo 2011 — 2011 21st International Crimean Conference: Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings (Sevastopol: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.) 2011. P. 181–182.
7. Ivanov Yu. A., Gudkov A. G., Agasieva S. V., Meshkov S. A., Sinyakin V. Yu., Makeev M. O. Radio frequency identification technology with passive tags in invasive biosensor systems // CriMiCo 2014 — 2014 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings (Sevastopol, Crimea, Russia). 2014. P. 1063–1064.
8. Gudkov A. G., Ivanov Y. A., Meshkov S. A., Agasieva S. V., Petrov V. I., Sinyakin V. Y., Schukin S. I. Prospects for application of radio-frequency identification technology with passive tags in invasive biosensor systems // Biomedical Engineering. 2015. Vol. 49, Iss. 2. P. 98–101.
9. Шашурин В. Д., Ветрова Н. А., Назаров Н. В. Определение управляемых параметров для конструкторско-технологической оптимизации СВЧ смесителей радиосигналов на резонансно-тунNELьных диодах по критерию их надежности // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2011. № 10. С. 53.
10. Makeev M. O., Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Shashurin V. D. К вопросу о повышении надежности смесительных AlAs/GaAs резонансно-тунNELьных диодов конструкторско-технологическими методами // Наука и образование: электронное научно-техническое издание. 2013. № 11. С. 229–243.
11. Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Diffusion-controlled Processes. Leipzig: LE-TEX Jelonek, Schmidt & VocklerGbR. 2007. 645 p.
12. Fisher D. J. Diffusion in GaAs and other III-V Semiconductors 10 Years of Research. Switzerland: Scitec Publications. 1998. 520 p.
13. Wager J. F. Energetics of self-diffusion in GaAs // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69, Iss. 5. P. 3022–3031.
14. Tan T. Y., You H.-M., Gösele U. M. Thermal equilibrium concentrations and effect of negatively charged Ga vacancies in n-type GaAs // Appl. Phys. A. 1993. Vol. 56. P. 249–258.
15. You H. M., Gösele U. M., Tan T. Y. Simulation of the transient indiffusion-segregation process of triply negatively charged Ga vacancies in GaAs and AlAs/GaAs superlattices // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74, Iss. 4. P. 2461–2470.
16. Yu S., Gösele U. M., Tan T. Y. A model of Si Diffusion in GaAs based on the effect of the Fermi level // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66, N. 7. P. 2952–2961.
17. Tan T. Y., Gösele U. Mechanisms of doping-enhanced superlattice disordering and of gallium self-diffusion in GaAs // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52, N. 15. P. 1240–1242.
18. Tan T. Y., Yu S., Gösele U. Determination of vacancy and self-interstitial coöntributions to gallium self-diffusion in GaAs // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70, N. 9. P. 4823–4826.
19. Gösele U., Tan T. Y., Schultz M., Egger U., Werner P., Scholz R., Breitenstein O. Diffusion in GaAs and related compounds: recent developments // Defect and Diffusion Forum. 1997. Vol. 143–149. P. 1079–1094.
20. Chen C.-H., Gösele U. M., Tan T. Y. Dopant diffusion and segregation in semiconductor heterostructures: Part III, diffusion of Si into GaAs // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 69. P. 313–321.

21. You H.-M., Gösele U. M., Tan T. Y. A study of Si outdiffusion from predoped GaAs. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73, N. 11. P. 7207–7216.
22. Baraff G. A., Schluter M. Electronic Structure, Total Energies, and Abundances of the Elementary Point Defects in GaAs // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 1327–1330.
23. El-Mellouhi F., Mousseau N. Thermally activated charge reversibility of gallium vacancies in GaAs // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100, N. 8 (083521). 8 p.
24. Greiner M. E., Gibbons F. J. Diffusion of silicon in gallium arsenide using rapid thermal processing: Experiment and model // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 44, Iss. 8. P. 750–752.
25. Pavese L., Nguyen Hong Ky, Ganiere J. D., Reinhart F. K., Baba-Ali N., Harrison I., Tuck B., Henini M. Role of point defects in the silicon diffusion in GaAs and $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ and in the related superlattice disordering // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71, N. 5. P. 2225–2237.
26. Mei P., Yoon H. W., Venkatesan T., Schwarz S. A., Hargrave J. P. Kinetics of silicon-induced mixing of AlAs-GaAs superlattices // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50, N. 25. P. 1823–1825.
27. Harrison I., Ho H. P., Baba-Ali N. Diffusion induced disorder of GaAs/AlGaAs superlattices // Journal of Electronic Materials. 1991. Vol. 20, N. 6. P. 449–456.
28. Chen B., Zhang Q.-M., Bernholc J. Si diffusion in GaAs and Si-induced interdiffusion in GaAs/AlAs superlattices // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, N. 4. P. 2985–2988.
29. Lee K. H., Stevenson D. A., Deal M. D. Diffusion kinetics of Si in GaAs and related defect chemistry // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68, N. 8. P. 4008–4013.
30. Bracht H., Haller E. E., Eberl K., Cardona M. Self- and interdiffusion in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ isotope heterostructures // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74, N. 1. P. 49–51.
31. Wee S. F., Chai M. K., Homewood K. P., Gillin W. P. The activation energy for GaAs/AlGaAs interdiffusion // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82, N. 10. P. 4842–4846.
32. Olmsted B. L., Houde-Walter S. N. Al-Ga interdiffusion through group III-vacancy second nearest-neighbor hopping // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63, N. 4. P. 530–532.
33. Wang L., Hsu L., Haller E. E., Erickson J. W., Fischer A., Eberl K., and Cardona M. Gasself-diffusion in GaAs isotope heterostructures // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 2342–2345.
34. Ono H., Ikarashi N., Baba T. Al diffusion into GaAs monatomic AlAs layers investigated by localized vibrational modes // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66, N. 5. P. 601–603.
35. Murray J. J., Deal M. D., Allen E. L., Stevenson D. A., Nozaki S. Modeling Silicon Diffusion in GaAs Using Well Defined Silicon Doped Molecular Beam Epitaxy Structures // Journal of the Electrochemical Society. 1992. Vol. 137, N. 7. P. 2037–2041.
36. Макеев М. О., Иванов Ю. А., Мешков С. А. Исследование деградационных явлений в наноразмерных AlAs/GaAs гетероструктурах методом ИК-спектроэллипсометрии // Наноинженерия. 2011. № 4. С. 44–48.
37. Макеев М. О., Иванов Ю. А., Мешков С. А., Синякин В. Ю. Исследования термической деградации резонансно-тунNELьных диодов на базе AlAs/GaAs наногетероструктур // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 12. С. 23–29.
38. Makeev M. O., Ivanov Yu. A., Sinyakin V. Yu., Meshkov S. A., Agasieva S. V., Shashurin V. D. Assessment of resistance of AlAs/GaAs nanoscale heterostructures of resonant-tunneling diodes to diffusion destruction by means of IR-spectroscopic ellipsometry // CriMiCo 2014 – 2014 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings (Sevastopol, Crimea, Russia), 2014. P. 754–755.
39. Makeev M. O., Ivanov Y. A., Meshkov S. A. Quality diagnostics of nanoscale AlAs/GaAs resonant tunnelling heterostructures based on IR-spectroscopic ellipsometry // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 584. 012014. doi:10.1088/1742-6596/584/1/012014.
40. Макеев М. О., Иванов Ю. А., Мешков С. А. Оценка стойкости к диффузионной деструкции наноразмерных AlAs/GaAs резонансно-тунNELьных гетероструктур методом ИК-спектральной эллипсометрии // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, Вып. 1. С. 83–88.

M. O. Makeyev, Researcher, mc.stiv@gmail.com, **S. A. Meshkov**, Associate Professor, meschkow@bmstu.ru,
Yu. A. Ivanov, Professor, y-a-ivanov@mail.ru
 Bauman Moscow State Technical University

Investigation of Al and Si Diffusion Coefficients in AlAs/GaAs Resonant-Tunneling Heterostructures

The current work investigates degradation of the nanoscale AlAs/GaAs resonant-tunneling heterostructures due to the diffusion of their constituent elements. Diffusion of Al and Si into GaAs occurs mostly via the negatively ionized gallium vacancies with a charge state of -3 . The diffusion coefficient depends also on the concentration of the n-doping impurity in accordance with the Fermi-level effect. Analysis of the literature sources shows that Al and Si diffusion coefficients in GaAs strongly vary depending on the conditions of manufacture of the heterostructure. The values of the diffusion coefficients obtained by the authors of this article are consistent with the data of the foreign researchers, which allows their use for estimation of the degradation rate of AlAs/GaAs resonant tunneling structures and the parameters of the resonant tunneling diodes based on them in the set operating conditions.

Keywords: AlAs/GaAs heterostructure, resonant tunneling diode, degradation, diffusion coefficient, diffusion mechanism, gallium vacancies, thermal effect, reliability

Introduction

A feature of resonant tunneling diode (RTD) on the basis of nanoscale AlAs/GaAs heterostructures with a transverse current transport is the possibility to form the current-voltage characteristics (CVC) of different shapes by selection of heterostructure parameters [1–2]. Coupled with high speed [3–4] this feature makes the pros-

pects of RTD in both terrestrial and satellite communication, radio frequency identification, in invasive biosensors, etc. [5–8].

For RTD, based on nanoscale AlAs/GaAs heterostructures, the forecasting and reliability management are actual due to the sensitivity of the relevant parameters of the heterostructure to degradation because

of small layer thickness (up to a few atomic layers) [9–10]. The intensity of the nanomaterial degradation (hetero-) depends on the design and technological factors (thickness of the layers, elemental composition of the layers, crystal lattice defects, etc.) and operational factors (temperature, ionizing radiation, etc.), causing the diffusion acceleration. Since the electrical parameters of RTD are determined by quantum-mechanical phenomena occurring in nanoscale heterostructures elements, any changes in the heterostructure leads to a change in the characteristics of the diodes, which can be the cause of device based on them failure during operation. In this paper, we study the degradation of nano-sized resonant tunneling AlAs/GaAs heterostructures due to the diffusion of their constituent elements.

Results of study

RTD includes a resonant tunneling structure (RTS) (set of AlAs/GaAs layers), contact regions (layers of Si-doped GaAs) and ohmic contacts (fig. 1, see the 3-rd the side of cover). RTS consists of layers with the thickness of up to a few atomic layers, that causes high sensitivity of RTD CVC to changes in parameters [9–10]. The interlayer diffusion in RTS and in the contact areas leads to a change in the shape of the potential barriers and RTS well and position of the Fermi level and, as a consequence, a change in current transport conditions in the RTS. The diffusion of Al in RTS and Si in the contact areas of RTD are described in the paper as the degradation processes.

The main mechanism of diffusion of Al and Si in GaAs is the diffusion of the vacancies of V_{Ga} gallium [11]. This is due to the fact that the Al and Si atoms have a similar size and mass and are arranged in gallium sublattice (at doping levels of less than $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). This allows to estimate the diffusion coefficient of Al in the GaAs by Si diffusion coefficient, and vice versa. The contribution of other defects (V_{As} arsenic vacancies, interstitial defects I_{Ga} and I_{As} , antisite defects Ga_{As} and As_{Ga}) compared to V_{Ga} is small [11, 12].

The gallium vacancies in GaAs may be neutral V_{Ga}^0 and negatively ionized with -1 , -2 and -3 charge states V_{Ga}^- ; V_{Ga}^{2-} ; V_{Ga}^{3-} . This is due to the fact that the point defects introduce energy levels into the forbidden band of the semiconductor.

The total concentration of gallium vacancies is determined by the formula

$$C_{V_{\text{Ga}}} (n) = C_{V_{\text{Ga}}^0} (n_i) + \left(\frac{n}{n_i} \right) C_{V_{\text{Ga}}^-} (n_i) + \\ + \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 C_{V_{\text{Ga}}^{2-}} (n_i) + \left(\frac{n}{n_i} \right)^3 C_{V_{\text{Ga}}^{3-}} (n_i),$$

where $C_{V_{\text{Ga}}^{q-}}$ — thermodynamic equilibrium concentration of gallium vacancies V_{Ga}^{q-} , cm^{-3} ; n and n_i — concentration of electrons in the conduction band and their own carriers, respectively, cm^{-3} .

The dependence of the concentration of V_{Ga} gallium vacancies on the concentration of n-dopant that determines the position of the Fermi level, called the Fermi level effect [13–21]. Therefore, any treatment which influences the Fermi level (annealing, doping, etc.), will vary the concentration of point defects.

Thermodynamic equilibrium concentrations V_{Ga}^{q-} are defined as [14, 19–20]:

$$C_{V_{\text{Ga}}^{q-}} (n_i) \approx C^* P_{\text{As}_4}^{1/4} T^{-5/8} \exp \left(\frac{C_{V_{\text{Ga}}^{q-}}^f}{k_B T} \right),$$

where C^* — preexponential factor; P_{As_4} — Pressure of arsenic vapors, atm.; $C_{V_{\text{Ga}}^{q-}}^f$ — Gibbs free energy of formation of V_{Ga}^{q-} vacancy, eV; k_B — Boltzmann's constant ($k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$); T — temperature, K.

Thus, the concentration of gallium vacancies $C_{V_{\text{Ga}}^{3-}}$ depends on the temperature, the degree of doping (n), the As vapor pressure (P_{As_4}), the method of manufacture (technology).

Let's consider how the concentration of gallium vacancies depends on the temperature and the degree of doping (n). Based on the expression (1) it can be assumed that gallium vacancies V_{Ga}^{3-} will dominate in terms of numbers. This is confirmed by Tang et al. [14, 15]. They have obtained the relative concentrations of gallium vacancies varying degrees by charge, based on the calculated by Baraff and Schluter [22] acceptor energy levels of gallium vacancies V_{Ga}^- ; V_{Ga}^{2-} ; V_{Ga}^{3-} .

The fact that the gallium V_{Ga}^{3-} vacancies dominate over other is graphically represented on a graph of the concentration ratio V_{Ga}^{3-} to the total concentration of vacancies as a function of temperature (fig. 2).

In [23] it was shown that the prevalence of a charge state of gallium vacancies is determined by the temperature and the position of the Fermi level (fig. 3). This conclusion is reinforced by calculating the difference in

the free energies of different charge states, depending on the temperature:

$$F^{0/-1} = 0,22 + 2,74k_B T;$$

$$F^{-1/-2} = 0,42 + 1,42k_B T;$$

$$F^{-2/-3} = 0,63 + 2,28k_B T,$$

where $F^{l/m}$ — the difference between the free energies of the charge states l and m .

Accordingly, for own GaAs, the gallium vacancies with the charge state $-3 V_{\text{Ga}}^{3-}$ dominate up to the temperature of 520 K, and for n-doped GaAs V_{Ga}^{3-} dominate for large values of the temperatures of the order of 1200 K. Therefore, the acceleration of diffusion blur of the resonant tunneling structure in case of contact of Si atoms with it is possible.

Considering the diffusion of Si in GaAs it should be borne in mind that the nature of silicon impurity has amphoteric properties, i.e., it may increase the electronic conductivity of GaAs (introduction in Ga sublattice), and hole conductivity (introduction in As sublattice). When GaAs crystal is doped with silicon to produce n -type conductivity at a concentration of $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, the silicon builds into the gallium sublattice and electron density with increasing of concentration of silicon linearly increased. With further growth of the Si concentration, the decrease in the rate of increase of the electron density is observed, which corresponds to the effect of the electric compensation of impurity ions [16, 24, 25].

The main quantitative characteristic of the rate of diffusion is the diffusion coefficient D . It depends on the temperature (Arrhenius law) and the concentration of n -dopant (the effect of the Fermi level):

$$D_{\text{Al}, \text{Si}}(n) = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3,$$

where $D_{\text{Al}, \text{Si}}(n)$ — the diffusion coefficient of Al and Si in the n-doped GaAs; D_0 — preexponential factor, cm^2/s ; E_a — the activation energy of the degradation process, eV.

Analysis of the data on the diffusion coefficients of Al and Si in GaAs [14–21, 25–40] have showed that they vary greatly depending on the manufacturing conditions of heterostructures. This is due to the fact that defects of grown heterostructure depends on many process factors such as the substrate temperature (600...650 °C) at molecular beam epitaxy, chamber pressure, temperature and annealing time, the defectiveness of the original substrate and other.

In [13] it is determined that in the case of diffusion into GaAs by the gallium vacancies, the enthalpy of the activation diffusion ΔH should be from 3 to 4 eV, and the pre-exponential factor D_0 should be from $1 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$. This gives the adequate physical values of entropy of activation ΔS_a about $6k_B$.

Mei et al. [26] investigated the mutual diffusion in superlattices AlAs/GaAs by SIMS method. They found that the diffusion of Al in the AlAs/GaAs is strongly dependent on the degree of alloying of Si layers and described it in the following form:

$$J_{\text{Al}} = -\alpha D_{\text{eff}}(\text{Si}) \frac{\partial C_{\text{Al}}}{\partial x},$$

where J_{Al} — diffusive flux of Al; α — the temperature-dependence correlation factor (defined as $-0,06$); $D_{\text{eff}}(\text{Si})$ — the effective coefficient of Si diffusion; C_{Al} — the concentration of Al.

Tan, Hessel et al. developed of the Fermi level effect [14–21], and wrote the largest number of works on the diffusion of Si, Al, Ga in GaAs and diversity in the diffusion coefficients in GaAs.

In [16], the diffusion of Si on gallium vacancies V_{Ga}^0 and V_{Ga}^{3-} with prevalence of the diffusion by V_{Ga}^0 at doping levels up to $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ were described. The calculated diffusion coefficient gives higher values for their own GaAs and does not reflect the fact that diffusion is predominantly flows through V_{Ga}^{3-} . However, we present silicon diffusion coefficients of gallium vacancies V_{Ga}^0 (D_{SG}^0) and V_{Ga}^{3-} (D_{SG}^{3-}), defined in this paper:

$$D_{SG}^0 = 3,83 \cdot 10^{-3} e^{\left(\frac{-2,43}{k_B T}\right)},$$

$$D_{SG}^{3-} = 5,2 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-4,98}{k_B T}\right)} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3.$$

Subsequently, Tang et al. have considered diffusion in n -doped and own GaAs only through V_{Ga}^{3-} . In [17–19] Tan, Gezel et al. have conducted a study of the diffusion coefficient of Ga in GaAs. It was equal to:

$$D_{\text{Ga}}(n_i) = 2,9 \cdot 10^8 e^{\left(\frac{-6}{k_B T}\right)}.$$

This ratio does not reflect the physical sense, since, on the basis of it, the entropy of activation diffusion takes too high value ΔS_a of the order of $26k_B$, and the diffusion coefficient takes too low value.

In [20] determined the diffusion coefficient of Si in GaAs:

$$D_{\text{Si}}(n_i) = 5,2 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-4,98}{k_B T}\right)},$$

that is in 10 times greater than the value in [16].

Apart stands [21], which shows the Si diffusion coefficients for outgoing diffusion:

$$D_{\text{Si}}(n_i) = 6,77 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-3,91}{k_B T}\right)}.$$

This diffusion coefficient has the largest calculated values.

In [30], the diffusion coefficients of Ga and Al in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -structures with different values of x in the range from 800 to 1160 °C was studied. It was determined that for Al diffusion into GaAs $\Delta H = (3,50 \pm 0,08)$ eV and $\ln D_0 = (-1,77 \pm 0,80)$ cm²/s. This corresponds to

$$D_{\text{Al}} = 0,17 e^{\left(\frac{-3,5}{k_B T}\right)}.$$

In [31] determined the coefficient of mutual diffusion in AlGaAs/GaAs heterostructures in the temperature range from 750 to 1150 °C:

$$D_{\text{AlGaAs}} = 0,2 e^{\left(\frac{-3,5}{k_B T}\right)}.$$

In [32], the Al—Ga diffusion in AlGaAs/GaAs heterostructures from 700 to 1050 °C was researched and was determined, that in the vacuum $\ln D_0 = (1,16 \pm 2,10)$ cm²/s and $\Delta H = (4,05 \pm 0,21)$ eV, while $P_{\text{As}_4} = 1 \cdot 10^5$ Pa — $\ln D_0 = (12,70 \pm 2,45)$ cm²/s and $\Delta H = (4,91 \pm 0,23)$ eV.

In [33], the Ga in GaAs self-diffusion coefficient was defined by SIMS method:

$$D_{\text{Ga}}(n_i) = 43 e^{\left(\frac{-4,24}{k_B T}\right)}.$$

In [34], the diffusion coefficient of Al atoms in GaAs, which was equal to $2 \cdot 10^{-19}$ cm²/s at 700 °C was determined by IR spectroscopy.

In [35], the diffusion of Si at temperatures from 700 to 950 °C, and the dependence of the diffusion coefficient on temperature and degree of doping was determined:

$$D_{\text{Si}}(n) = 60,1 e^{\left(\frac{-3,9}{k_B T}\right)} \left(\frac{n}{n_i}\right)^2.$$

This diffusion coefficient describes the diffusion case for a negative double-ionized gallium vacancies, which is shown to be erroneous.

In [36—40], the diffusion coefficients of Al and Si in GaAs were determined by IR spectroscopic ellipsometry:

$$D_{\text{Al, Si}} = 0,17 \exp\left(-\frac{3,5}{k_B T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^3,$$

$$D_{\text{Al, Si}} = 0,22 \exp\left(-\frac{3,5}{k_B T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^3.$$

Let's make the comparison of diffusion coefficients found in the literature [14—21, 25—40]. The most typical are the diffusion coefficients of Al and Si in GaAs:
— [30, 36—40], where $E_a = 3,5$ eV, $D_0 = 0,17$ cm²/s;
— [31], where $E_a = 3,6$ eV, $D_0 = 0,2$ cm²/s;
— in [20], where $E_a = 4,98$ eV, $D_0 = 5,2 \cdot 10^5$ cm²/s, and [21], where $E_a = 3,91$ eV, $D_0 = 6,77 \cdot 10^4$ cm²/s (case of outbound diffusion).

These data are presented in fig. 4.

The pre-exponential factor D_0 defines the entropy of diffusion activation as ΔS_a , while physically adequate entropy values ΔS_a with diffusion by gallium vacancies should be about $6k_B$. This criterion is satisfied by D_0 from [30—31, 36—40], where ΔS_a is equal to $5k_B$.

Conclusion

Diffusion of Al and Si in GaAs takes place mainly by the negative ionized gallium vacancies with the charge state of -3 . The diffusion coefficient also depends on the concentration of n -dopant in accordance with the effect of Fermi level. Therefore, the acceleration of diffusion blur of resonant tunneling structure in the case of Si atoms getting into it is possible. This should be considered when predicting the reliability of RTD.

Analysis of published data on the coefficients of Al and Si diffusion in GaAs has shown that they vary depending on the manufacturing conditions of heterostructures. This is due to the fact that defects of grown heterostructures depend on many process factors such as the substrate temperature (600...650 °C) at molecular beam epitaxy, chamber pressure, temperature and annealing time, defectiveness of the original substrate, and other.

The values of the diffusion coefficients obtained by the authors of this article are consistent with those of foreign investigators, so they can be used to assess the AlAs/GaAs RTS degradation rate and RTD parameters based on them in the given operation conditions.

The study was sponsored by The Russian Foundation for Basic Research, the project number 16-37-60067 mol_a_dk.

References

1. Ivanov Y. A., Meshkov S. A., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Shashurin V. D. Subharmonic mixer with improved intermodulation characteristics based on a resonant tunnel diode, *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2010, vol. 55, Iss. 8, pp. 982–988.
2. Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Sinjakin V. Yu., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Fedorov I. B., Shashurin V. D. Povyshenie pokazatelej kachestva radioelektronnyh sistem novogo pokolenija za schet primenenija rezonansno-tunnel'nyh nanodiodov [Increase of quality of radio-electronic systems of new generation due to application of resonant tunneling nanodiodes], *Nanoizzhenerija* [Nanoengineering], 2011, no. 1, pp. 34–43.
3. Frenzley W. R. Quantum transport calculation of the small-signal response of a resonant tunneling diode, *Appl. Phys. Lett.*, 1987. Vol. 51, Iss. 6, pp. 448–450.
4. Suzuki S., Asada M., Teranishi A., Sugiyama H., Yokoyama H. Fundamental Oscillation of Resonant Tunneling Diodes above 1 THz at Room Temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, no. 24, pp. 242102.
5. Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Sinyakin V. Yu., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Shashurin V. D. Investigation of UHF low power rectifier based on resonant tunneling diode, *CriMiCo 2010 – 2010 20th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings* (Sevastopol: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.), 2010, pp. 859–860.
6. Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Fedorenko I. A., Fedorkova N. V., Shashurin V. D. Spectral characteristics of the subharmonic mixer (SHM) of radio signals on the basis of the resonant-tunnelling diode, *CriMiCo 2011 – 2011 21st International Crimean Conference: Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings* (Sevastopol: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.), 2011, pp. 181–182.
7. Ivanov Yu. A., Gudkov A. G., Agasieva S. V., Meshkov S. A., Sinyakin V. Yu., Makeev M. O. Radio frequency identification technology with passive tags in invasive biosensor systems, *CriMiCo 2014 – 2014 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings* (Sevastopol, Crimea, Russia), 2014, pp. 1063–1064.
8. Gudkov A. G., Ivanov Y. A., Meshkov S. A., Agasieva S. V., Petrov V. I., Sinyakin V. Y., Schukin S. I. Prospects for application of radio-frequency identification technology with passive tags in invasive biosensor systems, *Biomedical Engineering*, 2015, vol. 49, Iss. 2, pp. 98–101.
9. Shashurin V. D., Vetrova N. A., Nazarov N. V. Opredelenie upravlyayemyh parametrov dlja konstruktorsko-tehnologicheskoy optimizacii SVCh smesitelej radiosignalov na rezonansno-tunnel'nyh diodah po kriteriju ih nadezhnosti [Processing variables detection for structural and engineering optimization on reliability criterion of microwave radio signals mixers based on resonant tunneling diodes], *Nauka i obrazovanie: elektronnoe nauchno-tehnicheskoe izdanie* [Science and education: electronic scientific and technical journal], 2011, no. 10, pp. 53.
10. Makeev M. O., Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Shashurin V. D. K voprosu o povyshenii nadezhnosti smesitel'nyh AlAs/GaAs rezonansno-tunnel'nyh diodov konstruktorsko-tehnologicheskimi metodami [About reliability improvement of mixing AlAs/GaAs resonant tunneling diodes by design and engineering means], *Nauka i obrazovanie: elektronnoe nauchno-tehnicheskoe izdanie* [Science and education: electronic scientific and technical journal], 2013, no. 11, pp. 229–243.
11. Mehrer H. *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Diffusion-controlled Processes*. Leipzig: LE-TEX Jelonek, Schmidt & VocklerGbR. 2007. 645 p.
12. Fisher D. J. *Diffusion in GaAs and other III-V Semiconductors 10 Years of Research*. Switzerland: Scitec Publications. 1998. 520 p.
13. Wager J. F. Energetics of self-diffusion in GaAs, *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, Iss. 5, pp. 3022–3031.
14. Tan T. Y., You H.-M., Gösele U. M. Thermal equilibrium concentrations and effect of negatively charged Ga vacancies in n-type GaAs, *Appl. Phys. A.*, 1993, vol. 56, pp. 249–258.
15. You H. M., Gösele U. M., Tan T. Y. Simulation of the transient indiffusion-segregation process of triply negatively charged Ga vacancies in GaAs and AlAs/GaAs superlattices, *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 74, Iss. 4, pp. 2461–2470.
16. Yu S., Gösele U. M., Tan T. Y. A model of Si Diffusion in GaAs based on the effect of the Fermi level, *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 66, no. 7, pp. 2952–2961.
17. Tan T. Y., Gösele U. Mechanisms of doping-enhanced superlattice disordering and of gallium self-diffusion in GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, vol. 52, no. 15, pp. 1240–1242.
18. Tan T. Y., Yu S., Gösele U. Determination of vacancy and self-interstitial contributions to gallium self-diffusion in GaAs, *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, no. 9, pp. 4823–4826.
19. Gösele U., Tan T. Y., Schultz M., Egger U., Werner P., Scholz R., Breitenstein O. Diffusion in GaAs and related compounds: recent developments, *Defect and Diffusion Forum*, 1997, vol. 143–149, pp. 1079–1094.
20. Chen C.-H., Gösele U. M., Tan T. Y. Dopant diffusion and segregation in semiconductor heterostructures: Part III, diffusion of Si into GaAs, *Appl. Phys. A*, 1999, vol. 69, pp. 313–321.
21. You H.-M., Gösele U. M., Tan T. Y. A study of Si out-diffusion from predoped GaAs, *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, no. 11, pp. 7207–7216.
22. Baraff G. A., Schluter M. Electronic Structure, Total Energies, and Abundances of the Elementary Point Defects in GaAs, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, vol. 55, pp. 1327–1330.
23. El-Mellouhi F., Mousseau N. Thermally activated charge reversibility of gallium vacancies in GaAs, *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 100, no. 8 (083521). 8 p.
24. Greiner M. E., Gibbons F. J. Diffusion of silicon in gallium arsenide using rapid thermal processing: Experiment and model, *Appl. Phys. Lett.*, 1984, vol. 44, Iss. 8, pp. 750–752.
25. Pavesi L., Nguyen Hong Ky, Ganiere J. D., Reinhart F. K., Baba-Ali N., Harrison I., Tuck B., Henini M. Role of point defects in the silicon diffusion in GaAs and $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ and in the related superlattice disordering, *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 71, no. 5, pp. 2225–2237.
26. Mei P., Yoon H. W., Venkatesan T., Schwarz S. A., Harbison J. P. Kinetics of silicon-induced mixing of AlAs-GaAs superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 50, no. 25, pp. 1823–1825.
27. Harrison I., Ho H. P., Baba-Ali N. Diffusion induced disorder of GaAs/AlGaAs superlattices, *Journal of Electronic Materials*, 1991, vol. 20, no. 6, pp. 449–456.
28. Chen B., Zhang Q.-M., Bernholc J. Si diffusion in GaAs and Si-induced interdiffusion in GaAs/AlAs superlattices, *Phys. Rev. B.*, 1994, vol. 49, no. 4, pp. 2985–2988.
29. Lee K. H., Stevenson D. A., Deal M. D. Diffusion kinetics of Si in GaAs and related defect chemistry, *J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 68, no. 8, pp. 4008–4013.
30. Bracht H., Haller E. E., Eberl K., Cardona M. Self- and interdiffusion in $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ isotope heterostructures, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 74, no. 1, pp. 49–51.
31. Wee S. F., Chai M. K., Homewood K. P., Gillin W. P. The activation energy for GaAs/AlGaAs interdiffusion, *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, no. 10, pp. 4842–4846.

32. Olmsted B. L., Houde-Walter S. N. Al-Ga interdiffusion through group III-vacancy second nearest-neighbor hopping, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 63, no. 4, pp. 530–532.
33. Wang L., Hsu L., Haller E. E., Erickson J. W., Fischer A., Eberl K., Cardona M. Gasself-diffusion in GaAs isotope heterostructures, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 76, pp. 2342–2345.
34. Ono H., Ikarashi N., Baba T. Al diffusion into GaAs monatomic AlAs layers investigated by localized vibrational modes, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 66, no. 5, pp. 601–603.
35. Murray J. J., Deal M. D., Allen E. L., Stevenson D. A., Nozaki S. Modeling Silicon Diffusion in GaAs Using Well Defined Silicon Doped Molecular Beam Epitaxy Structures, *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, vol. 137, no. 7, pp. 2037–2041.
36. Makeev M. O., Ivanov Yu. A., Meshkov S. A. Issledovanie degradacionnykh javlenij v nanorazmernykh AlAs/GaAs geterostrukturah metodom IK-spektrojellipsometrii [The investigation of degradation phenomena of nanoscale AlAs/GaAs heterostructures by IR-spectral ellipsometry], *Nanoindzhenerija* [Nanoengineering], 2011, no. 4, pp. 44–48.
37. Makeev M. O., Ivanov Yu. A., Meshkov S. A., Sinyakin V. Yu. Investigation of thermal degradation of resonant tunneling diodes based on nanoscale AlAs/GaAs heterostructures, *Nanotekhnika i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 2, pp. 23–29.
38. Makeev M. O., Ivanov Yu. A., Sinyakin V. Yu., Meshkov S. A., Agasieva S. V., Shashurin V. D. Assessment of resistance of AlAs/GaAs nanoscale heterostructures of resonant-tunneling diodes to diffusion destruction by means of IR-spectroscopic ellipsometry, *CriMiCo 2014 – 2014 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings* (Sevastopol, Crimea, Russia), 2014, pp. 754–755.
39. Makeev M. O., Ivanov Y. A., Meshkov S. A. Quality diagnostics of nanoscale AlAs/GaAs resonant tunnelling heterostructures based on IR-spectroscopic ellipsometry, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2015, vol. 584, pp. 012014. doi:10.1088/1742-6596/584/1/012014.
40. Makeev M. O., Ivanov Y. A., Meshkov S. A. Assessment of the resistance to diffusion destruction of AlAs/GaAs nanoscale resonant-tunneling heterostructures by IR spectral ellipsometry, *Semiconductors*, 2016, vol. 50, Iss. 1, pp. 83–88.

УДК 621.362

Г. А. Мустафаев, д-р техн. наук, проф., **Д. Г. Мустафаева**, канд. техн. наук, доц., dzhamilya79@yandex.ru, **М. Г. Мустафаев**, канд. техн. наук, ассистент
ФГБОУ ВО "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет)", г. Владикавказ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ И ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ ЗАДАННОГО СОСТАВА

Поступила в редакцию 10.04.2016 г.

Технологические особенности получения соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок заданного состава определяются высокой летучестью халькогена, сильной испаряемостью и диссоциацией соединения. Получение соединений заданного состава с хорошими термоэлектрическими свойствами, выбор метода и технологического режима нанесения пленки позволяет воспроизводить состав и свойства на пленке.

Ключевые слова: технология, пленка, состав, испарение, диссоциация, режим, температура, преобразователь, материал, свойства

Введение

Основные параметры пленочных преобразователей определяются свойствами чувствительных элементов, которые, в свою очередь, зависят от свойств материалов, из которых они изготовлены. Для их изготовления используют вполне определенные материалы, что связано с многообразием и сложностью предъявляемых к ним требований [1, 2]. Это связано также с технологическими трудностями, возникающими в процессе изготовления пленочных преобразователей [3, 4].

Применение соединений и сплавов позволяет в большей степени обеспечить соответствующие

термоэлектрические параметры материалов и реализовать условия, при которых их соотношение приводит к достижению максимума термоэлектрической добротности. Материалы для преобразователей должны иметь достаточно большую термо-ЭДС, которая должна быть непрерывной и однозначной функцией температуры, максимально близкой к линейной; в процессе эксплуатации материалы должны сохранять свою термоэлектрическую характеристику неизменной.

Выбор материалов для элементов пленочных преобразователей осуществляют с учетом их термоэлектрических свойств, технологии нанесения пленки, позволяющей воспроизводить эти свойст-

ва на пленке. Материалами с хорошими термоэлектрическими свойствами для термоэлектрических устройств и микротермопреобразователей являются халькогениды меди и серебра.

Существенное значение приобретает получение соединений халькогенидов элементов первой группы заданного состава и пленок на их основе с воспроизводимыми свойствами при изготовлении чувствительных элементов преобразователей [5].

Получение соединений и тонких пленок на их основе заданного состава

Технология изготовления пленочных преобразователей состоит из множества операций. Определенная часть операций представляет собой тонкие и сложные физико-химические процессы. Требования высокого качества проведения технологических операций обеспечиваются точностью поддержания технологических режимов на оптимальном уровне и их контролем.

При создании пленочных преобразователей к трудностям, которые встречаются при выборе материалов с необходимыми свойствами, добавляются трудности, связанные с воспроизведением параметров соединений исходного материала на пленке. В зависимости от технологического режима нанесения термоэлектрические свойства полученных тонких пленок сильно меняются и могут значительно отличаться от свойств испаряемого материала.

Обычно неорганические соединения и сплавы испаряются с изменением состава вследствие различия давления паров составляющих, поэтому состав пара и конденсата отличается от состава исходного материала.

Технологические особенности получения соединений халькогенидов элементов первой группы определяются высокой летучестью халькогена, сильной испаряемостью и диссоциацией соединения при температуре плавления. Вследствие чего, при синтезе исходных соединений подъем температуры происходит медленно, с часовыми выдержками при температуре начала реакции между исходными компонентами. После синтеза гомогенизация выполняется отжигом.

В термодинамике конденсированное и газообразное состояния вещества характеризуются функциями, которые зависят от давления, температуры, объема и массы. При термодинамическом равновесии твердые тела характеризуются определенным давлением паров, которое зависит только от температуры.

Давление насыщенного пара над поверхностью конденсированной фазы является важной величи-

ной, позволяющей оценить способность вещества к испарению и те температуры, при которых достижимы необходимые скорости испарения. Особое значение оно приобретает для соединений. Равновесное давление определяется свободной энергией испарения при данной температуре.

Испарение соединений сопровождается диссоциацией. Диссоциация обычно сильно влияет на стехиометрическое соотношение составляющих, что особенно проявляется, если один из продуктов диссоциации является нелетучим.

Для бинарных соединений часто наблюдается испарение с диссоциацией, к таким соединениям относятся халькогениды серебра.

Однаковая летучесть обеих составляющих соединений является необходимым, но недостаточным условием осаждения пленок исходного состава.

Некоторые соединения испаряются несогласованно, т.е. при повышенных температурах летучесть их составляющих отличается столь сильно, что химический состав пара и пленки не совпадает с химическим составом испаряемого вещества. К таким соединениям относятся халькогениды меди.

При изготовлении пленочных преобразователей существенное значение имеет технология получения тонких пленок соединений заданного состава, так как получение пленок соединений исходного состава связано со значительными технологическими трудностями. Это связано в первую очередь с тем, что условия осаждения сильно влияют на состав пленок. Пленки многокомпонентных материалов трудно воспроизводимы по составу. Трудности получения пленок связаны с тем, что при испарении происходит разделение соединения на отдельные компоненты, испаряющиеся с различными скоростями.

Проведенный анализ показывает на положительное влияние увеличения скорости испарения и осаждения на получение однородных пленок халькогенидов меди и серебра заданного состава и свойств. При этом вещество переходит в газообразное состояние без изменения вида молекулы, что позволяет получать пленки такого же состава, как и состав исходного материала.

Выбор метода получения тонких пленок зависит от назначения тонкой пленки, совместимости метода с другими технологическими операциями микроэлектронной технологии. Для обеспечения воспроизводимости электрофизических свойств тонких пленок методы осаждения должны позволять получать пленки исходного состава.

Для получения пленок халькогенидов меди и серебра исходного состава применен метод дискретного испарения в вакууме. Вещество испаря-

ется практически мгновенно и целиком, и в пространстве над испарителем одновременно будут присутствовать в парообразной фазе компоненты соединения в таком соотношении, в каком они содержатся в объемном образце материала, и состав пара, конденсирующегося на подложке, будет близок к составу исходного материала, и на поверхности конденсации получается пленка исходного состава.

Перед нанесением проводят предварительный разогрев вещества в испарителе до температуры ниже заметного испарения вещества, для предварительного обезгаживания испаряемого вещества и уменьшения тепловой инерции испарителя. Затем проводят быстрый нагрев до температуры испарения вещества путем подачи мощного кратковременного им-

пульса тока. При этом значение и длительность импульса выбирают так, чтобы быстрее произошли нагрев испарителя и взрывное испарение всей порции вещества, помещенного в испаритель. Такой режим разогрева позволяет сократить время достижения максимальной температуры и исключает возможное расслоение вещества по компонентам в процессе разогрева испарителя, а также достичь температур, при которых скорость испарения превышает скорость разложения вещества.

Полученные пленки проходят температурную обработку в вакууме непосредственно после напыления.

Обеспечение исходного состава пленок халькогенидов элементов первой группы имеет первостепенное значение для получения пленок с заданными свойствами, так как их свойства существенно зависят от состава. По результатам проведенных исследований построена многоуровневая факторная модель F , характеризующая качество процесса нанесения пленок в виде причинного графа, которая показана на рис. 1. Модель показывает связь качества процесса нанесения пленок и выхода годных, т.е. соответствие параметров тонких пленок параметрам исходного материала.

На полученных образцах проведены исследования электрофизических свойств. Измерение термоЭДС проводится при отсутствии тока через образец по падению напряжения, создаваемого за счет разности температур на концах образца. На проводимость пленок влияние оказывают явления

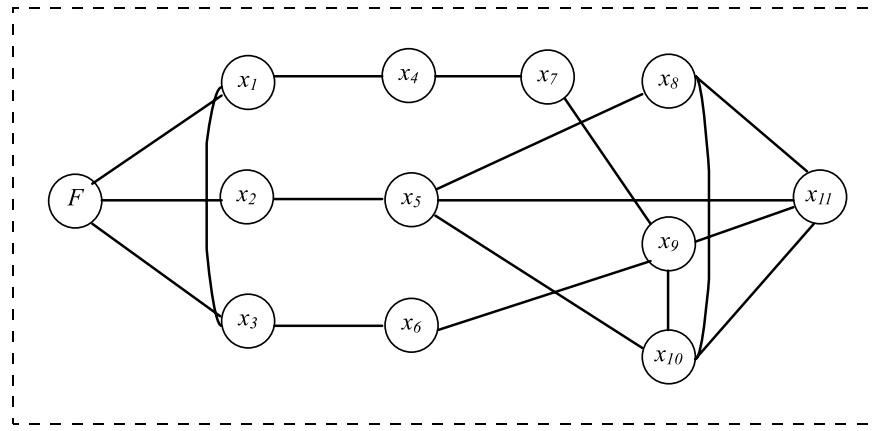


Рис. 1. Многоуровневая факторная модель: F — качество процесса нанесения пленок; x_1 — структура пленки; x_2 — состав; x_3 — толщина пленки; x_4 — подвижность носителей заряда; x_5 — ширина запрещенной зоны; x_6 — удельное сопротивление; x_7 — концентрация носителей заряда; x_8 — коэффициент термоЭДС; x_9 — электропроводимость; x_{10} — коэффициент теплопроводности; x_{11} — выход годных

Fig. 1. Multilevel factorial model: F — quality of deposition of films; x_1 — film structure; x_2 — composition; x_3 — thickness of a film; x_4 — mobility of the charge carriers; x_5 — width of the forbidden zone; x_6 — specific resistance; x_7 — concentration of the charge carriers; x_8 — coefficient of the thermal electromotive force; x_9 — electroconductivity; x_{10} — coefficient of heat conductivity; x_{11} — yield ratio

переноса у поверхности. Это связано, по-видимому, с тем, что при протекании тока через тонкий образец носители рассеиваются не только в объеме, но и на поверхности. Для исключения влияния поверхности на результаты измерений, при определении электропроводности и термоЭДС используют пленки халькогенидов элементов первой группы толщиной более 0,3 мкм.

Зависимости термоэлектрической добротности соединений халькогенидов меди и тонких пленок по результатам проведенных исследований приведены на рис. 2 (1 — для соединений теллурида меди; 2 — для пленок теллурида меди; 3 — для соединений селенида меди; 4 — для пленок селенида меди).

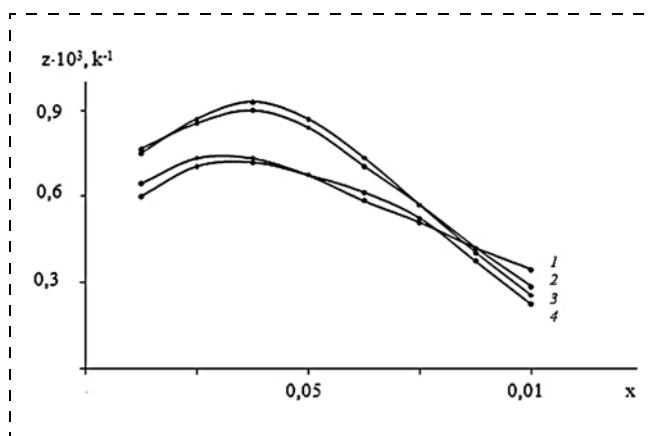


Рис. 2. Зависимости термоэлектрической добротности от состава
Fig. 2. Dependences of the thermoelectric good quality on composition

Из рис. 2 следует, что зависимости термоэлектрической добротности от состава для соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок на их основе идентичны.

Заключение

При создании тонкопленочных преобразователей на основе соединений халькогенидов элементов первой группы необходимо обеспечить получение материала заданного состава с хорошими термоэлектрическими свойствами, выбор и отработку технологического режима нанесения пленки, позволяющие воспроизводить состав и свойства на пленке. Применение пленочных преобразователей позволит улучшить параметры и характеристики приборов измерительной техники, в частности термоэлектрических измерительных устройств.

Список литературы

1. Пленочные термоэлементы: Физика и применение / Отв. ред. И. С. Лидоренко. М.: Наука, 1985. 232 с.
2. Регель А. Р., Стильбанс Л. С. О термоэлектрической энергетике // ФТП. 1967. Т. 1, № 11. С. 1614–1619.
3. Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Технологические особенности при создании пленочных преобразователей // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2015. Т. 15, № 4. С. 213–215.
4. Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Оптимизация технологии производства микроэлектронных приборных структур. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2015. Т. 15, № 4. С. 197–200.
5. Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Технологические подходы при создании, эксплуатации и применении пленочных преобразователей. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14, № 4. С. 88–89.

G. A. Mustafayev, D. Sc., Professor, **D. G. Mustafayeva**, Ph. D., Associate Professor, dzhamilya79@yandex.ru,
M. G. Mustafaev, Ph. D., Assistant

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz

Technological Features of Obtaining of Compounds of Chalcogenides of Elements of the First Group and Thin Films on their Basis

The technological features of obtaining of the compounds of the elements of the first group of chalcogenides and thin films of a set composition are determined by high volatility of chalcogen, evaporation and dissociation of the compounds. The technological problems with obtaining of films with reproducible composition are connected with separation of the compounds during evaporation, because separate components evaporate at different rates. The reproducibility of the electrophysical properties and original composition of the thin films of chalcogenides of elements of the first group is ensured by a number of deposition methods. Obtaining of the compounds of a set composition with good thermoelectric properties, selection of a method and technological mode for production of films will allow us to reproduce the composition and properties on the film.

Keywords: technology, film, composition, evaporation, dissociation, mode, temperature, converter, material, properties

Introduction

The basic parameters of the film converters are determined by the properties of the sensitive elements — SE, which depend on the materials, of which they are made. Quite certain materials are used for their manufacture, which is due to the variety and complexity of the requirements to them [1, 2]. This is also connected with the technological difficulties encountered in the course of manufacture of the film converters [3, 4].

Application of the compounds and alloys to a great degree allows to ensure the thermoelectric parameters of the materials and to realize the conditions, at which their parity leads to a maximal thermoelectric quality. The materials should have high enough thermal electromotive force, have a continuous and unequivocal temperature function, as much as possible close to the linear one; and during operation they should keep the thermoelectric characteristic invariable.

Selection of the materials for the elements of film converters is carried out with account of their thermoelectric properties and the film deposition technologies allowing us to reproduce these properties on the films. The materials with good thermoelectric properties for the thermoelectric devices and microthermal converters are chalcogenides of copper and silver.

Obtaining of compounds of chalcogenides of the elements of the first group of a set composition and films on their basis with reproducible properties during production of SE converters acquires essential importance [5].

Obtaining of compounds and thin films on their basis of a set composition

The manufacturing technology of the film converters consists of numerous operations. Some of them are delicate and complex physical-chemical processes. The high quality requirements to the technological opera-

tions are ensured by the accuracy of maintaining of the technological modes at the optimal level and control over them.

Creation of the film converters encounters not only the difficulties with selection of the materials with the necessary properties, but also the problems connected with reproduction of the parameters of the compounds of the initial material on the films. Depending on a deposition mode, the thermoelectric properties of the received thin films vary greatly and can differ considerably from the properties of the evaporated material.

Usually, the inorganic compounds and alloys evaporate alongside with a change of the composition owing to different vapor pressures of the components, therefore, the compositions of the vapor and of the condensate differ from that of the initial material.

The technological features of obtaining of compounds of chalcogenides of the elements of the first group are determined by their high volatility, vaporability and dissociation at the melting temperature. Owing to that, during synthesis of the initial compounds the temperature is raised slowly, with hour soakings at the temperature of the beginning of the reaction between the initial components. After the synthesis, the homogenization is carried out by annealing.

During production of the film converters, depending on a deposition mode, the thermoelectric properties of the received thin films vary greatly and can differ considerably from the properties of the evaporated material.

In thermodynamics the condensed and gaseous states of a substance are characterized by the functions, which depend on pressure, temperatures, volume and weight. In case of a thermodynamic balance the solid bodies are characterized by a certain pressure of vapors, which depends only on the temperature.

The pressure of the saturated vapor over the surface of the condensed phase is an important value allowing to estimate the evaporation ability of a substance and the temperatures, at which the necessary speeds of evaporation are achievable. It acquires special importance for the compounds. An equilibrium pressure is determined by the free energy of evaporation at the given temperature.

Evaporation is accompanied by dissociation of the compounds. Usually, the dissociation has a strong influence on the stoichiometric correlation of the components, which is especially pronounced, if one of the products of the dissociation is nonvolatile.

For binary compounds the evaporation is often observed with dissociation. Among such compounds are chalcogenides of silver.

Identical volatility of both components of the compounds is a necessary, but not a sufficient condition for deposition of films of the initial composition.

Some compounds evaporate discordantly, i.e. at higher temperatures the volatility of their components differs so radically, that the chemical composition of the vapor and of the film does not coincide with the chemical composition of the evaporated substance. To such compounds belong the chalcogenides of copper.

In manufacture of the film converters an important role is played by the technology for reception of thin films of the compounds of the set composition, because this is connected with considerable technological difficulties, explained, first of all, by the fact that the deposition conditions have a strong influence on the composition of films. Composition of films of the multicomponent materials is difficult to reproduce. The problems with reception of the films are due to the fact that the evaporation causes partitioning of a compound into separate components evaporating with various speeds.

Analysis demonstrates a positive influence of an increase of the speed of evaporation and deposition on the reception of the homogeneous films of chalcogenides of copper and silver of the set composition and properties. At that, a substance turns into a gaseous state without changing the kind of its molecules, which allows us to receive films of the same composition as that of the initial material.

Selection of a method for obtaining of the films depends on the purpose of a thin film, and compatibility of a method with the other technological operations of the microelectronic technology. In order to ensure reproducibility of the electrophysical properties of the thin films, the deposition methods should allow us to receive films of the initial composition.

For reception of the films of chalcogenides of copper and silver of the initial composition, the method of a discrete evaporation in vacuum is applied. A substance evaporates practically instantly and entirely, and at the vaporous phase in the space over the evaporator there will be components of compounds in such a correlation, in which they are in the volume sample of a material, and the composition of the vapor condensed on a substrate will be close to the composition of the initial material, and the film of the initial composition will appear on the condensation surface.

Before a deposition, a substance is heated up in the evaporator up to the temperature below an appreciable evaporation of the substance, for a preliminary degassing of the evaporated substance and reduction of the thermal inertia of the evaporator. Then, fast heating is done up to the temperature of evaporation of the substance by giving a powerful momentary impulse of a current. At that, the parameters of such an impulse are selected, which can ensure the most rapid heating of the evaporator and an explosive evaporation of all the substance placed in the evaporator. This heating reduces the time of achievement of the maximal temperature, excludes a possible stratification of the substance in the

components during heating of the evaporator, and helps to reach the temperatures, at which the speed of the evaporation exceeds the speed of the decomposition of the substance.

The received films undergo the temperature processing in vacuum directly after deposition.

Preserving of the initial composition of the films of chalcogenides of elements of the first group has a paramount value for reception of the films with the set properties, because their properties essentially depend on the composition. By the results of the research a multilevel factorial model F was constructed characterizing the quality of the deposition process of the films in the form of a causal graph (fig. 1). The model shows a connection between the quality of the films and the yield ratio, i.e. correspondence of the parameters of the thin films to the parameters of the initial material.

On the samples a research was done of their electrophysical properties. Measurement of the thermal electromotive force was done in the absence of a current through the sample by a voltage drop, created due to the difference of temperatures on the ends of the sample. Conductivity of the films is influenced by the transfer near the surface. This is connected with the fact that, when the current goes through a thin sample the carriers dissipate not only in the volume, but also on the surface. In order to exclude the influence of the surface on the results of measurements, during determination of electroconductivity and thermal electromotive force, the films of chalcogenides are used with thickness more than 0,3 micrometers.

Dependences of the thermoelectric good quality of the compounds of chalcogenides of copper and thin films by the results of the research are presented in fig. 2 (1 — for copper telluride; 2 — for the films of copper

telluride; 3 — for copper selenide; 4 — for the films of copper selenide).

From fig. 2 it follows, that the dependences of the thermoelectric good quality on the composition for the compounds of chalcogenides of elements of the first group and thin films on their basis are identical.

Conclusion

During creation of the thin-film converters on the basis of the compounds of chalcogenides of the elements of the first group it is necessary to ensure obtaining of a material of a set composition with good thermoelectric properties, selection and development of a technological mode of deposition of films, allowing us to reproduce the composition and properties on a film. Application of the film converters will allow us to improve the parameters and characteristics of the measuring devices, of the thermoelectric measuring devices, in particular.

References

1. *Plenochnye termojelementy: Fizika i primenenie*, Otv. red. I. S. Lidorenko, Moscow, Nauka, 1985, 232 p.
2. *Regel' A. R., Stil'bans L. S. O termojelektricheskoy jenergetike*, FTP, 1967, vol. 1, no. 11, pp. 1614–1619.
3. **Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Tehnologicheskie osobennosti pri sozdaniii plenochnyh preobrazovatelej, *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroenija*, 2015, vol. 15, no. 4, 4, pp. 213–215.
4. **Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Optimizacija tehnologii proizvodstva mikroelektronnyh pribornyh struktur, *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroenija*, 2015, vol. 15, no. 4, p. 197–200.
5. **Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Tehnologicheskie podhody pri sozdaniii, jeksploatacii i primenenii plenochnyh preobrazovatelej. // *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroenija*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 88–89.

Новая книга

И. И. Абрамов. Основы моделирования элементов микро- и наноэлектроники.
LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, 2016. 444 с.

В монографии рассмотрены физические основы, проблемы и принципы моделирования приборных структур (элементов) микро- и наноэлектроники. С единых позиций проведена систематизация моделей элементов. Основное внимание удалено наиболее адекватным численным моделям. Книга предназначена для специалистов в области микро- и наноэлектроники, преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам соответствующих специальностей. Монография написана на основе статей автора, опубликованных в ведущих научно-технических журналах Российской Федерации в области микро- и наноэлектроники, и обобщает его сорокалетний опыт работы в данной области науки.

Информацию о книге и ее приобретение можно осуществить, обратившись на сайт:
<https://www.ljubljuknigi.ru/>

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 621.382.2/.3

И. А. Обухов, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., i_obukhov@systemres.ru

НПП "Системные Ресурсы", Московская область,

Е. А. Смирнова, аспирант, el_smirnova@systemres.ru

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

НАНОПРОВОД КАК АКТИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ГЕНЕРАТОРА СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ

Поступила в редакцию 14.03.2016 г.

Теоретически исследована возможность использования нанопровода в качестве активного элемента твердотельного генератора электромагнитного излучения терагерцевого диапазона частот (300...3000 ГГц). Показано, что применение матриц нанопроводов из антиmonyда индия с полупроводниковыми контактами позволяет, в принципе, получить плотность мощности излучения до 100 Вт/см².

Ключевые слова: нанопровод, терагерцевое излучение, СВЧ излучение, генератор, релаксационная неустойчивость

Введение

В работе [1] показано, что при определенных условиях в контактных областях нанопровода могут возникнуть релаксационная неустойчивость и затухающие осцилляции концентрации электронов. Оба эти явления имеют пороговый характер и возможны только в том случае, если подвижности электронов в контактах и проводящем канале нанопровода различны. Положим, что подвижность электронов в проводящем канале нанопровода μ_{ch} больше их подвижностей в эмиттерном контакте μ_e и коллекторном контакте μ_c . Тогда при положительном смещении между коллектором и эмиттером релаксационная неустойчивость может возникнуть в коллекторном контакте, а осцилляции концентрации электронов — в эмиттерном контакте.

Релаксационная неустойчивость развивается, если плотность тока в нанопроводе превышает пороговое значение

$$j_{ins} = \mu_c n(x_{jc}) (2\Theta/L_{relc}(x_{jc})) \times \\ \times (1 + (\pi L_{relc}(x_{jc})/2L_c)^2 (1 - \mu_c/\mu_{ch})^{-1}), \quad (1)$$

где n — концентрация электронов; x_{jc} — координата условного перехода между проводящим каналом нанопровода и коллекторным контактом;

$$\Theta = k_B T,$$

k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура;

$$L_{relc} = (\hbar \sigma_{ch} \sigma_c / en(\sigma_{ch} + \sigma_c))^{1/2}$$

— длина релаксации неравновесных электронов в коллекторе; \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; e — заряд электрона; σ_{ch} и σ_c — проводимости электронов в проводящем канале и коллекторном контакте нанопровода; L_c — длина коллектора.

В соответствии с формулой (1) величину

$$E_{ins} = (2\Theta/eL_{relc})(1 + (\pi L_{relc}/2L_c)^2)(1 - \mu_c/\mu_{ch})^{-1},$$

можно интерпретировать как напряженность порогового поля.

Причиной возникновения релаксационной неустойчивости является слишком большая при $j > j_{ins}$ скорость неравновесных электронов, попадающих из проводящего канала нанопровода в коллекторный контакт. Эти электроны не успевают релаксировать к состоянию термодинамического равновесия за время пролета длины релаксации L_{relc} и накапливаются в контактной области. Согласно расчетам [2] их концентрация экспоненциально нарастает с инкрементом порядка $\Theta/2h$ (около 40 ТГц при комнатной температуре). При достижении некоторого предельного значения концентрации [2] ее нарастание сменяется экспо-

ненциальном быстрым затуханием с декрементом того же порядка либо происходит тепловой пробой. Для нанопроводов с коротким каналом [1] и невысокой собственной концентрацией электронов в коллекторном контакте релаксационная неустойчивость должна приводить к заметным изменениям в проводимости структуры.

Если плотность тока в нанопроводе превышает другое пороговое значение

$$j_{osc} = \mu_e n(x_{je}) ((2/\pi^2)\Theta/L_{rele}(x_{je})) \times \\ \times (n(x_{je})/n_{ch})(L_e/L_{rele}(x_{je}))^2 (1 - \mu_e/\mu_{ch})^{-1}, \quad (2)$$

в эмиттерном контакте возникают затухающие высокочастотные осцилляции концентрации электронов [1]. Причиной осцилляций является недостаточная концентрация электронов, необходимых для обеспечения в стационарном режиме требуемого уровня их инжекции из эмиттера в проводящий канал нанопровода. В формуле (2) x_{je} — координата условного перехода между эмиттерным контактом и проводящим каналом;

$$L_{rele} = (\hbar\sigma_{ch}\sigma_e/en(\sigma_{ch} + \sigma_e))^{1/2}$$

— длина релаксации неравновесных электронов в эмиттере; σ_e — проводимости электронов в эмиттерном контакте нанопровода; n_{ch} — собственная концентрация электронов в проводящем канале; L_e — длина эмиттера.

В соответствии с формулой (2) величину

$$E_{osc} = ((2/\pi^2)\Theta/eL_{rele}) \times \\ \times (n(x_{je})/n_{ch})(L_e/L_{rele})^2 (1 - \mu_e/\mu_{ch})^{-1}$$

можно интерпретировать как напряженность порогового поля.

Как видно из формул (1) и (2), в общем случае пороговые плотности токов j_{ins} и j_{osc} — различные величины. Их отношение определяется выражением

$$j_{ins}/j_{osc} = \pi^2(L_{relc}L_{rele}/L_e^2)(n_{ch}n(x_{je})/n(x_{je})^2) \times \\ \times (1 + (\pi L_{relc}/2L_e)^2((1 - \mu_e/\mu_{ch})/(1 - \mu_c/\mu_{ch}))). \quad (3)$$

Отсюда следует, что, варьируя параметры нанопровода, можно добиться того, что оба рассматриваемых явления начнут развиваться при одном и том же значении пороговой плотности тока. При этом в эмиттере появится встроенная индуктивность, а в коллекторе может сформироваться область с отрицательным дифференциальным сопротивлением. То есть могут возникнуть условия, необходимые для генерации СВЧ мощности.

Малосигнальная схема замещения нанопровода

На рис. 1 схематично изображен нанопровод, а на рис. 2 показаны характерные потенциальные рельефы для электронов в такой структуре при различных поперечных размерах проводящего канала. Видно, что границы контактов с проводящим каналом представляют собой гетеропереходы. Свойства этих переходов могут оказывать существенное влияние на электрические характеристики нанопровода.

Если через нанопровод протекает ток с плотностью j , то для падения напряжения V справедливо выражение [1]

$$V = V_{ohm} + V_{je} + V_{jc}. \quad (4)$$

Величина V_{ohm} — это омический вклад в V , который может быть записан в виде

$$V_{ohm} = j r_{ohm}, \quad (5)$$

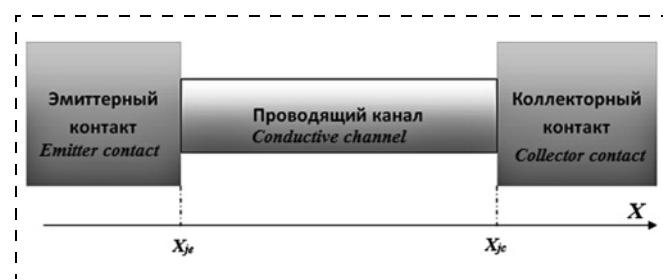


Рис. 1. Нанопровод — структура, состоящая из проводящего канала и двух контактов

Fig. 1. A nanowire — the structure of the conducting channel and two contacts

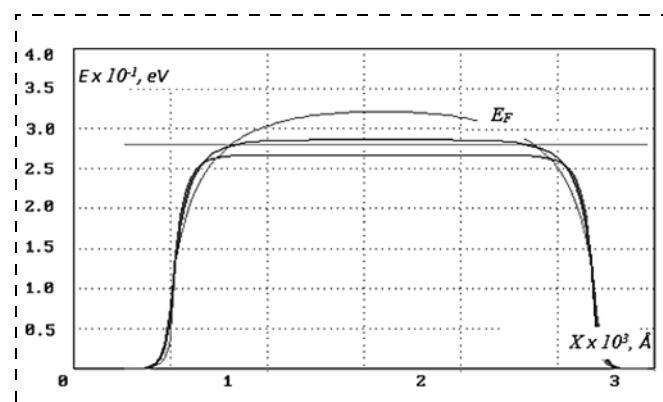


Рис. 2. Потенциальные рельефы для электронов в нанопроводе при нулевом приложенном напряжении, комнатной температуре и различных поперечных размерах проводящего канала L_\perp (кривые снизу вверх) $L_\perp > L_{dq}$, $L_\perp = L_{dq}$, $L_\perp = L_{dq}/2$, L_{dq} — длина размежного квантования

Fig. 2. Potential reliefs for electrons in a nanowire at zero applied voltage at room temperature and different transverse dimensions of the conductive channel L_\perp (bottom-up curves) $L_\perp > L_{dq}$, $L_\perp = L_{dq}$, $L_\perp = L_{dq}/2$, L_{dq} — length of size quantization

где r_{ohm} — удельное омическое сопротивление структуры, представляющей собой сумму удельных омических сопротивлений эмиттера r_{ohme} , проводящего канала r_{ch} и коллектора r_{ohmc} :

$$r_{ohm} = r_{ohme} + r_{ch} + r_{ohmc}. \quad (6)$$

Величины V_{je} и V_{jc} описывают вклады гетеропереходов между эмиттером и проводящим каналом, коллектором и проводящим каналом, соответственно, в общее падение напряжения на структуре. Для них справедливы приближенные формулы

$$V_{je} \approx j r_{je}, \quad V_{jc} \approx j r_{jc}, \quad (7)$$

а r_{je} и r_{jc} — удельные сопротивления гетеропереходов

$$\begin{aligned} r_{je} &= r_0 / 2n(x_{je}) L_{rele}(x_{je}), \\ r_{jc} &= r_0 / 2n(x_{jc}) L_{relc}(x_{jc}); \end{aligned} \quad (8)$$

$r_0 = \hbar/e^2 \approx 4,1$ кОм — так называемое "фундаментальное сопротивление".

Релаксационная неустойчивость приводит к возрастанию концентрации $n(x_{jc})$, что согласно (8) ведет к уменьшению сопротивления r_{jc} . Осцилляции концентрации электронов локализованы вблизи перехода между эмиттером и проводящим каналом и изменяют сопротивление r_{je} . Для того чтобы эти эффекты существенно повлияли на характеристики нанопровода, необходимо, чтобы сопротивления r_{jc} и r_{je} были сопоставимы с r_{ohmc} и r_{ohme} . Простые оценки показывают [1], что

$$\begin{aligned} r_{ohmc}/r_{jc} &\sim (L_c/L_{relc})(n(x_{jc})/n_{ch}), \\ r_{ohme}/r_{je} &\sim (L_e/L_{rele})(n(x_{je})/n_{ch}). \end{aligned} \quad (9)$$

То есть рассматриваемые эффекты должны в наибольшей степени проявляться в нанопроводах с коротким проводящим каналом и невысокой концентрацией электронов в контактах.

На основе выражений (4)–(8) нанопровод в нестационарном случае в приближении, что абсолютная величина амплитуды колебаний плотности тока много меньше, чем пороговые токи (приближение малого сигнала), может быть описан эквивалентной схемой, представленной на рис. 3. Эта схема учитывает, что в нестационарном режиме важную роль играют емкости гетеропереходов контакт — проводящий канал. Удельные сопротивления эмиттера r_e и коллектора r_c на эквивалентной схеме определены как

$$r_e \approx r_{ohme} + r_{je}, \quad r_c \approx r_{ohmc} + r_{jc}. \quad (10)$$

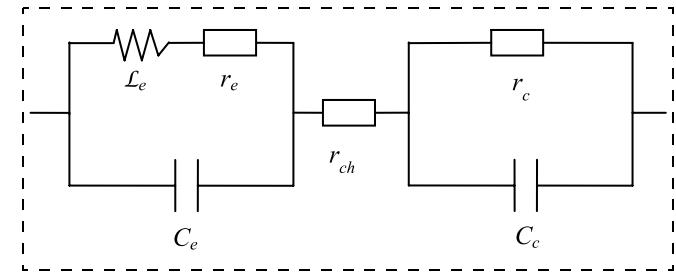


Рис. 3. Малосигнальная эквивалентная электрическая схема нанопровода

Fig. 3. Small-signal equivalent circuit diagram of a nanowire

Формулы, полученные в работах [1, 2], позволяют вычислить инкремент нарастания α флюктуаций потенциала δV_c при $j > j_{ins}$, а также частоту осцилляций ω_0 и декремент затухания γ флюктуаций потенциала δV_e при $j > j_{osc}$. По этим параметрам можно определить сопротивления r_{jc} и r_{je} в режимах релаксационной неустойчивости и затухающих осцилляций

$$r_{jc} = (\alpha C_c)^{-1}, \quad r_{je} = (\gamma C_e)^{-1}, \quad (11)$$

а также индуктивность эмиттера

$$\mathcal{L}_e = (C_e \omega_0^2)^{-1}. \quad (12)$$

Приближенные значения малосигнальных емкостей эмиттерного (C_e) и коллекторного (C_c) гетеропереходов могут быть найдены при плотностях токов, меньших пороговых, из соотношений, аналогичных (11):

$$C_e = (\gamma_e r_{je})^{-1}, \quad C_c = (\gamma_c r_{jc})^{-1}. \quad (13)$$

Здесь $\gamma_{e,c}$ — декременты затухания флюктуаций $\delta V_{e,c}$ [1], а величины r_{je} , r_{jc} определены стационарными формулами (8).

Результаты расчетов

В соответствии с формулами (1) и (2) плотности пороговых токов j_{ins} и j_{osc} тем больше, чем выше концентрация электронов в контактах. По этой причине для минимизации плотностей пороговых токов целесообразно использовать полупроводниковые контакты, концентрация электронов в которых регулируется уровнем легирования донорной примесью.

Как показано в работе [1], существенное влияние на значения j_{ins} , j_{osc} , α , ω_0 и γ оказывают размеры контактов L_e и L_c . Перечисленные параметры зависят также от подвижности и концентрации электронов в проводящем канале. Последняя определяется собственной концентрацией материала канала и концентрацией электронов, инжектиро-

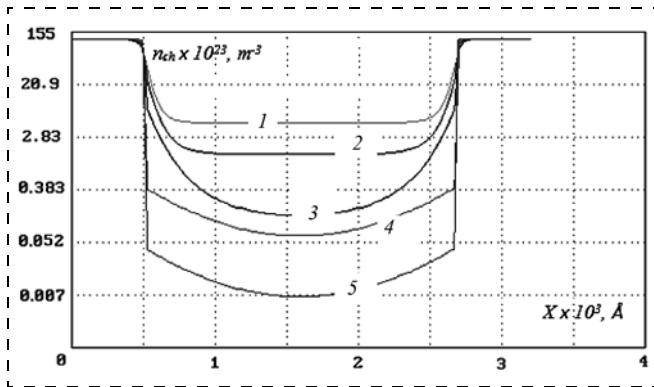


Рис. 4. Концентрация электронов в нанопроводе с контактами из n^+ -кремния и проводящим каналом из InSb при нулевом приложенном напряжении и различных поперечных размерах проводящего канала: 1 — объемный материал; 2 — $L_{\perp} = L_{dq}$; 3 — $L_{\perp} = L_{dq}/2$; 4 — $L_{\perp} = L_{dq}/3$; 5 — $L_{\perp} = L_{dq}/4$

Fig. 4. Concentration of electrons in a nanowire with the contacts of n^+ -silicon and conductive channel of InSb at zero applied voltage and different lateral dimensions of the conductive channel: 1 — volume material; 2 — $L_{\perp} = L_{dq}$; 3 — $L_{\perp} = L_{dq}/2$; 4 — $L_{\perp} = L_{dq}/3$; 5 — $L_{\perp} = L_{dq}/4$

ванных в канал из эмиттерного контакта. Для проводящего канала с поперечными размерами L_{\perp} , меньшими длины размерного квантования, собственная концентрация электронов убывает с уменьшением L_{\perp} (рис. 4).

Для того чтобы генератор на основе нанопровода имел приемлемый коэффициент полезного действия (КПД), необходимо минимизировать тепловые потери энергии. То есть удельное сопротивление проводящего канала r_{ch} должно быть минимальным. При этом концентрация электронов в канале не должна быть слишком высокой. Иначе большими будут плотности пороговых токов. Выполнения указанных противоречивых условий можно добиться, если проводящий канал изготовить из материала с максимальной подвижностью — антимонида индия.

Тестовые расчеты позволяют подобрать приемлемые варианты структур. Одна из них с проводящим каналом из антимонида индия и контактами из кремния n -типа имеет следующие параметры:

$$L_e = 100 \text{ нм}, \quad L_c = 500 \text{ нм}, \quad L_{ch} = 100 \text{ нм},$$

$$L_{\perp} = 40 \text{ нм}, \quad N_e = 10^{14} \text{ см}^{-3}, \quad N_c = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3},$$

где N_e и N_c — концентрация ионизованной донорной примеси в эмиттере и коллекторе.

Концентрация электронов в проводящем канале n_{ch} является функцией координат и зависит от приложенного напряжения. В диапазоне напряжений от нуля до 1 В численные расчеты дают для нее значение порядка $10^{13} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Расчеты прово-

дились в предположении, что температура структуры постоянна и равна 300 К.

При указанных параметрах нанопровода для пороговых плотностей токов получаются близкие друг к другу значения:

$$j_{ins} = 8,73 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2, \quad j_{osc} = 8,77 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2.$$

На рис. 5—7 показаны зависимости α , ω_0 и γ от плотности тока. Видно, что при плотностях токов, меньших пороговых значений, α и ω_0 равны нулю. При $j > j_{ins}$ и $j > j_{osc}$ эти величины монотонно возрастают с ростом плотности тока. При этом характерные значения α составляют единицы ТГц, а ω_0 — десятки ТГц. Декремент затухания флукутаций концентрации в эмиттере γ монотонно убывает при $j < j_{osc}$. При $j > j_{osc}$ величина γ практически не изменяется и составляет примерно 94,5 ТГц.

На рис. 8 показано поведение сопротивления коллекторного гетероперехода r_{jc} в зависимости от плотности тока. При $j < j_{ins}$ это сопротивление положительно и возрастает с ростом тока, что связано с обеднением гетероперехода носителями заряда за счет ускоряющегося с ростом тока выноса их в контактную область (рис. 9). При $j > j_{ins}$ величина r_{jc} начинает быстро убывать с ростом

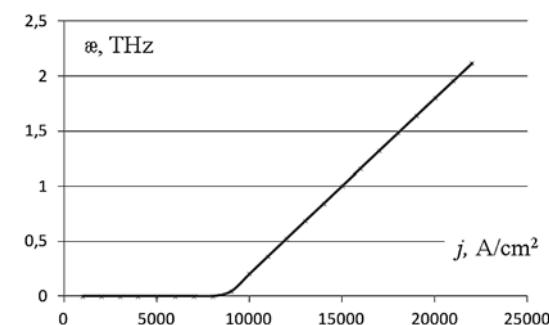


Рис. 5. Инкремент нарастания флукутаций α в коллекторе как функция плотности тока j

Fig. 5. Growth rate of fluctuations α in the collector as a function of current density j

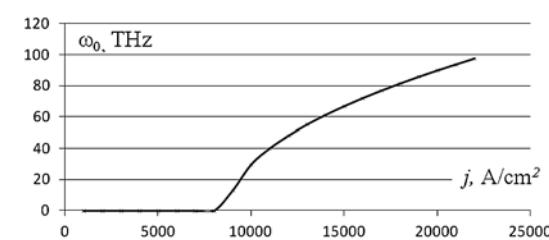


Рис. 6. Частота осцилляций концентрации электронов в эмиттере ω_0 как функция плотности тока j

Fig. 6. Frequency of the oscillations of the electron density in the emitter ω_0 as a function of current density j

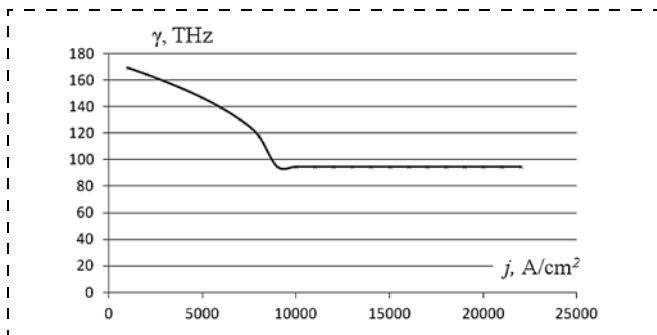


Рис. 7. Декремент затухания флюктуаций в эмиттере γ как функция плотности тока j

Fig. 7. Damping decrement of fluctuations in the emitter γ as a function of current density j

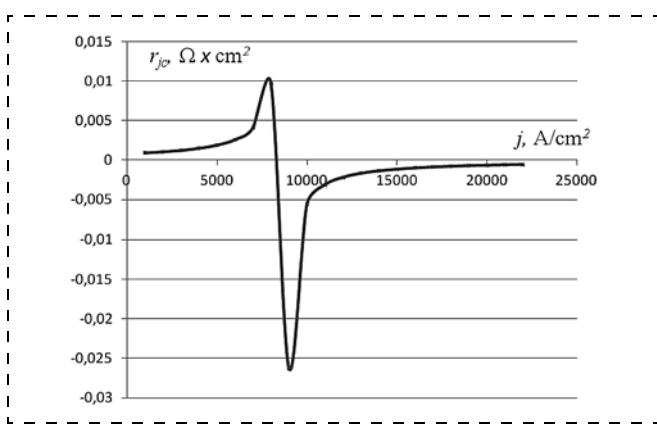


Рис. 8. Дифференциальное сопротивление перехода между проводящим каналом и коллектором r_{jc} как функция плотности тока j

Fig. 8. Differential resistance of the junction between the conductive channel and collector r_{jc} as a function of current density j

плотности тока и становится отрицательной. Она быстро достигает некоторого минимального значения и начинает возрастать с ростом j , оставаясь отрицательной во всем расчетном диапазоне плотностей тока.

Для выбранной структуры расчеты показывают, что эффективная индуктивность \mathcal{Q}_e при $j > j_{osc}$ оказывается порядка 10^{-10} нГн · см². Емкости C_e и $C_c \sim 1$ нФ/см², а сопротивления $r_{ch} \sim 10^{-6}$ Ом · см², $r_{je} \sim r_{ohme} \sim r_{ohmc} \sim 10^{-5}$ Ом · см².

Результаты расчетов зависимости от частоты ω действительной и мнимой частей комплексного импеданса Z схемы замещения нанопровода показаны на рис. 10. Выбрано значение плотности тока $j = 1,6 \cdot 10^4$ А/см², почти в два раза превышающее пороговые значения. Частота ω_0 равняется при этом 72,17 ТГц. Видно, что в области частот, меньших ω_0 , реализуются условия, необходимые для генерации СВЧ мощности.

Это подтверждают расчеты максимальной мощности, отдаваемой нанопроводом во внешнюю цепь. Их результаты показаны на рис. 11.

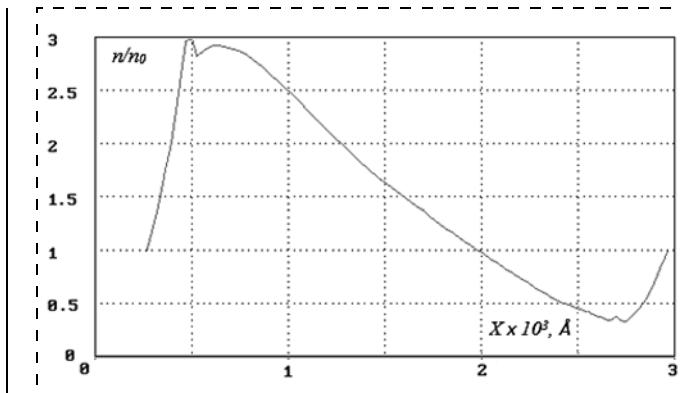


Рис. 9. Распределение концентрации электронов в нанопроводе при $V = 0,38$ В (n_0 — концентрация при $V = 0$ В)

Fig. 9. Distribution of the electron density in a nanowire at $V = 0,38$ V (n_0 — concentration at $V = 0$ V)

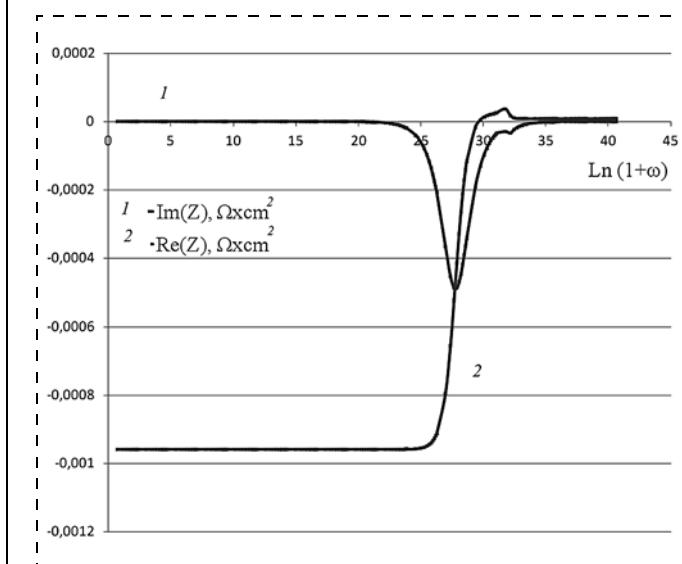


Рис. 10. Действительная и мнимая части комплексного импеданса нанопровода как функция частоты

Fig. 10. Real and imaginary parts of the complex impedance of a nanowire as a function of frequency

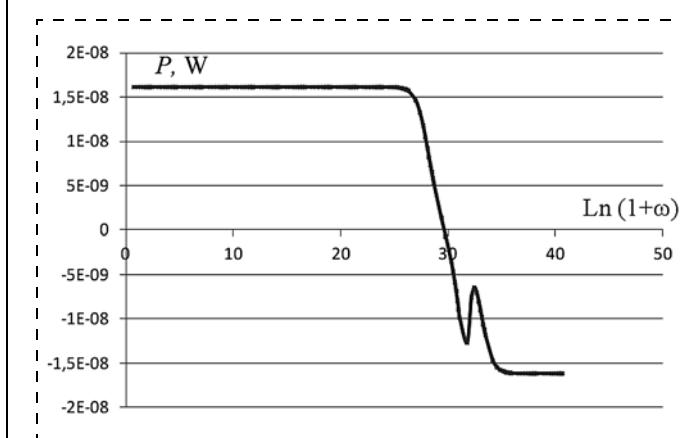


Рис. 11. Максимальная СВЧ мощность, генерируемая нанопроводом

Fig. 11. Maximum microwave power generated by a nanowire

При частотах, меньших 1,4 ТГц, рассматриваемый нанопровод может отдавать во внешнюю цепь порядка 10 нВт. При этом его КПД оказывается около 13 %. При частотах, превышающих 7,2 ТГц ($\sim 0,1\omega_0$), генерация СВЧ мощности прекращается и квантовый провод поглощает внешнюю энергию.

Заключение

В статье показано, что нанопровод может быть активным элементом генератора СВЧ колебаний в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Такое применение этого прибора возможно, если в его контактных областях возникает релаксационная неустойчивость и осцилляции концентрации носителей заряда. Эти явления подробно рассмотрены в работе [1].

Согласно проведенным расчетам мощность электромагнитного излучения, генерируемого одним нанопроводом, может достигать 10 нВт. В работе [5] описана технология создания и исследованы свойства матриц нанопроводов из InSb, в которых их плотность составляет около 10^{10} на см^2 . Если приведенные здесь оценки мощности излучения будут подтверждены экспериментально, то применение матриц нанопроводов в качестве ак-

тивных элементов СВЧ генераторов позволит получить до 100 Вт/см².

В настоящее время имеются все технологические возможности для проведения таких экспериментальных исследований, направленных на практическое освоение терагерцевого диапазона частот (300...3000 ГГц).

Список литературы

1. Obukhov I. A. Nonequilibrium effects in one-dimensional quantum devices. LAMBERT Academic Publishing, 2014. 132 p.
2. Обухов И. А. Генерация шума квантовым проводом // Материалы 24-й Международной крымской микроволновой конференции, Севастополь. 2014. Т. 2. С. 798–799.
3. Обухов И. А. Квантовый провод как активный элемент СВЧ генератора // Материалы 25-й Международной Крымской микроволновой конференции, Севастополь. 2015. Т. 2. С. 715–717.
4. Тагер А. С. Лавинно-пролетный диод и его применение в технике СВЧ // Успехи физических наук. 1966. Т. 90. Вып. 4. С. 631–666.
5. Горюх Г. Г., Обухов И. А., Лозовенко А. А. Массивы нанопроводов из антимонида индия для перспективных термоэлектрических устройств // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2015. № 1. С. 3–11.

I. A. Obukhov, D. Sc., Senior Researcher, i_obukhov@systemres.ru,
NPP System Resources., Moscow Region, 142717, Russia
E. A. Smirnova, Postgraduate Student, el_smirnova@systemres.ru,
Lomonosov Moscow State University

Nanowire as an Active Element of the Microwave Radiation Generators

The authors theoretically investigated feasibility of use of a nanowire as an active element of the solid-state generators of electromagnetic radiation of the terahertz range of frequencies (300...3000 GHz). They demonstrated, that application of the quantum wire matrixes from antimonide of indium with semi-conductor contacts, in principle, will allow us to receive the density of the radiation power up to 100 W/cm².

Keywords: nanowire, terahertz radiation, microwave radiation, generator, relaxation instability

Introduction

In [1] it is shown that under certain conditions in the contact areas of nanowire, relaxation instability and damped oscillations of the electron density may occur. These effects have a threshold and are only possible if the electron mobility in the contacts and conducting channel of nanowire are different. Let us assume that the mobility of electrons in a conducting channel of nanowire μ_{ch} is over of their mobility in the emitter contact μ_e and collector contact μ_c . Then, at a positive bias

between the collector and emitter, the relaxation instability may occur in the collector contact, and at electron density oscillations — in the emitter contact.

Relaxation instability develops if the current density in a nanowire exceeds the threshold value

$$j_{ins} = \mu_c n(x_{jc}) \frac{2\Theta}{L_{relc}(x_{jc})} \frac{1 + \left(\frac{\pi L_{relc}(x_{jc})}{2L_c} \right)^2}{1 - \frac{\mu_c}{\mu_{ch}}}, \quad (1)$$

where n — concentration of electrons; x_{je} — coordinate of the relative transfer between the conductive channel of a nanowire and the collector contact; $\Theta = k_B T$, k_B — Boltzmann's constant, T — absolute temperature;

$L_{relk} = \left(\frac{\hbar \sigma_{ch} \sigma_c}{en(\sigma_{ch} + \sigma_c)} \right)^{1/2}$ — the relaxation length of the nonequilibrium electrons in the collector; \hbar — Planck's constant divided by 2π ; e — electron charge; σ_{ch} and σ_c — electron conductances in the conducting channel and collector contact of the nanowire; L_c — collector's length.

In accordance with formula (1), the following value can be interpreted as a strength of the threshold field:

$$E_{ins} = \left(\frac{2\Theta}{eL_{relc}} \right) \left(1 + \left(\frac{\pi L_{relc}}{2L_c} \right)^2 \right) \left(1 - \frac{\mu_c}{\mu_{ch}} \right)^{-1}.$$

The reason for the relaxation instability is high speed of the nonequilibrium electrons at $j > j_{in}$ fall from a conductive channel of a nanowire in the collector contact. They do not have time to relax to a state of thermodynamic equilibrium during the relaxation span L_{relc} and accumulate in the contact area. According to calculations [2], their concentration increases exponentially with the growth rate of the order of $\Theta/2h$ (about 40 THz at room temperature). Upon reaching the concentration limit values [2] its increase is replaced by an exponentially fast decay with a decrement of the same order, or there a thermal breakdown occurs. For nanowires with short channel [1] and low concentration of the electrons in the collector contact, the relaxation instability should lead to noticeable changes in the structure of the conductivity.

If the current density in a nanowire exceeds other threshold

$$j_{osc} = \mu_e n(x_{je}) \frac{\left(\frac{2}{\pi^2} \right) \Theta}{L_{relc}(x_{je})} \frac{n(x_{je})}{n_{ch}} \times \times \left(\frac{L_e}{L_{relc}(x_{je})} \right)^2 \left(1 - \frac{\mu_c}{\mu_{ch}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

the damped high-frequency oscillations of the electron density occur in the emitter contact [1]. The cause of the oscillation is the lack of concentration of electrons needed to ensure the steady operation of the desired level of injection from the emitter into the conductive channel of a nanowire.

In the formula (2) x_{je} — the coordinate of conditional transfer between the emitter contact and the

conductive channel; $L_{relc} = \left(\frac{\hbar \sigma_{ch} \sigma_e}{en(\sigma_{ch} + \sigma_e)} \right)^{1/2}$ — non-equilibrium relaxation length of the electrons in the emitter; σ_e — electrons' conductances in the emitter contact of a nanowire; n_{ch} — concentration of electrons in the conducting channel; L_e — the length of the emitter. In accordance with formula (2), $E_{osc} = \left(\frac{2}{\pi^2} \right) \frac{\Theta}{eL_{relc}} \frac{n(x_{je})}{n_{ch}} \left(\frac{L_e}{L_{relc}} \right)^2 \left(1 - \frac{\mu_e}{\mu_{ch}} \right)^{-1}$ can be interpreted as a threshold field strength.

As can be seen from the formulas (1) and (2) generally threshold currents densities j_{ins} and j_{osc} are different values. Their relation is given by

$$\begin{aligned} \frac{j_{ins}}{j_{osc}} = \pi^2 \frac{L_{relc} L_{relc}}{L_e^2} \left(\frac{n_{ch} n(x_{je})}{n(x_{je})^2} \right) \times \\ \times \left(1 + \left(\frac{\pi L_{relc}}{2L_c} \right)^2 \right) \frac{1 - \frac{\mu_e}{\mu_{ch}}}{1 - \frac{\mu_c}{\mu_{ch}}}. \end{aligned} \quad (3)$$

It follows that, by varying the parameters of the nanowires, we can ensure that both events will develop in one and the same threshold current density. The built-in inductance will appear in the emitter, and region with negative differential resistance can be formed in the collector. That is, you may receive the conditions necessary for generation of microwave-power.

Small-signal equivalent circuit of a nanowire

Fig. 1 schematically depicts a nanowire, and fig. 2 shows the characteristic of the potential reliefs for electrons in such structure at different transverse dimensions of the conducting channel. It is evident that contacts with the conductive channel boundaries are the heterojunctions. The properties of these transitions can have a significant impact on the electrical characteristics of a nanowire.

If current with a density j flows through a nanowire, for the voltage drop V it is true [1]

$$V = V_{ohm} + V_{je} + V_{jc} \quad (4)$$

V_{ohm} is ohmic input into V , which can be written as

$$V_{ohm} = jr_{ohm}, \quad (5)$$

where r_{ohm} — specific ohmic resistance of a structure, which represents the sum of the specific ohmic resist-

ances of the emitter r_{ohme} , conducting channel r_{ch} and collector r_{ohmc} :

$$r_{ohm} = r_{ohme} + r_{ch} + r_{ohmc} \quad (6)$$

V_{je} and V_{jc} describe inputs of the heterojunction between the emitter and conducting channel and a conductive collector, respectively, into the total voltage drop across the structure. For them, the formulas approximation

$$V_{je} \approx jr_{je}, \quad V_{jc} \approx jr_{jc}, \quad (7)$$

and r_{je} and r_{jc} — the specific resistances of the heterojunction

$$r_{je} = \frac{r_0}{2n(x_{je})L_{rele}(x_{je})},$$

$$r_{jc} = \frac{r_0}{2n(x_{jc})L_{relc}(x_{jc})}; \quad (8)$$

$r_0 = \hbar/e^2 \approx 4,1 \text{ k}\Omega$ — "fundamental resistance".

Relaxation instability leads to an increase in the concentration $n(x_{jc})$, that according to (8) leads to a reduction of resistance r_{jc} . The oscillations of the electron density localized near the junction between the emitter and the conductive channel and change resistance r_{je} . To let these effects significantly influence on the characteristics of a nanowire it is necessary that the resistances r_{jc} and r_{je} were comparable to r_{ohmc} and r_{ohme} . The estimates show that [1]

$$\frac{r_{ohmc}}{r_{je}} \sim \frac{L_c}{L_{rele}} \frac{n(x_{jc})}{n_{ch}},$$

$$\frac{r_{ohmc}}{r_{je}} \sim \frac{L_e}{L_{rele}} \frac{n(x_{je})}{n_{ch}}. \quad (9)$$

That is, these effects should be the most manifest in nanowires with short conductive channel and a low electron density in the contacts.

Based on the expressions (4)–(8) with a nanowire in the approximation of the transient case, the absolute value of the current density amplitude of oscillation is much smaller than the current threshold (small signal approximation) can be described by the equivalent circuit (fig. 3). This scheme takes into account that the heterojunction capacitance contact — conducting channel in the transient regime play an important role. Specific emitter resistance r_e and collector r_c in the equivalent circuit are identified as

$$r_e \approx r_{ohme} + r_{je}, \quad r_c \approx r_{ohmc} + r_{jc}. \quad (10)$$

The formulas obtained in [1, 2], allow us to calculate the growth rate α of potential fluctuations δV_c at $j > j_{ins}$, as well as the frequency of the oscillations ω_0 and damping rate γ by potential fluctuations δV_e at $j > j_{osc}$. These parameters can determine the resistances r_{jc} and r_{je} in modes of relaxation instability and damped oscillations

$$r_{jc} = (\alpha C_c)^{-1}, \quad r_{je} = (\gamma C_e)^{-1}, \quad (11)$$

as well as the emitter inductance

$$\mathcal{L}_e = (C_e \omega_0^2)^{-1}. \quad (12)$$

Approximate values of small-signal capacitances of emitter (C_e) and collector (C_c) heterojunctions can be found at current densities lower than the threshold, from the relations, analogous to (11)

$$C_e = (\gamma_e r_{je})^{-1}, \quad C_c = (\gamma_c r_{jc})^{-1}, \quad (13)$$

there $\gamma_{e,c}$ — the damping fluctuations rates $\delta V_{e,c}$ [1], and the values r_{je} , r_{jc} are defined by fixed formulas (8).

Calculation results

In accordance with formulas (1) and (2), the threshold current densities j_{ins} and j_{osc} the greater the higher the concentration of electrons in the contacts. To minimize the threshold current densities it is appropriate to use semiconductor contacts, the electron density in which is regulated by the level of doping donor impurity.

As shown in [1], a significant impact on j_{ins} , j_{osc} , α , ω_0 and γ have the contacts and the size of L_e and L_c . These parameters also depend on the mobility and concentration of electrons in the conducting channel. The latter is determined by their own channel material and concentration of electrons injected into the channel from the emitter contact. For conducting channel with transverse dimensions L_\perp , smaller than the length of the size quantization, the electron density decreases with decreasing L_\perp (fig. 4).

To let generator based on nanowires have an acceptable coefficient of performance (COP), the thermal losses must be minimized. That is, the resistivity of the conductive channel r_{ch} should be minimal. The electron density in the channel should not be too high. Otherwise, the densities of threshold currents will be greater. Successful completion of the contradictory conditions can be achieved, if the conducting channel will be made of indium antimonide with maximum mobility.

Test calculations allow to suggest the alternative structures. One with conductive channel of indium antimonide and contacts of n-type silicon has parameters:

$$L_e = 100 \text{ nm}, \quad L_c = 500 \text{ nm}, \quad L_{ch} = 100 \text{ nm},$$

$$L_{\perp} = 40 \text{ nm}, \quad N_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad N_c = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3},$$

where N_e and N_c — ionized donor impurity concentration in the emitter and collector.

The electron density in the conductive channel n_{ch} is a function of the coordinates and depends on the applied voltage. In the voltage range from zero to one V the numerical calculations give a value in the order of $10^{13} \dots 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. The calculations were made in the assumption that the structure of the temperature is constant and equal to 300 K.

At these parameters of a nanowire for the threshold current densities there the values are obtained close to each other:

$$j_{ins} = 8,73 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2, \quad j_{osc} = 8,77 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2.$$

Figs. 5—7 show the dependences α , ω_0 and γ from the current density. We see that at current densities below the threshold, α and ω_0 are equal to zero. At $j > j_{ins}$ and $j > j_{osc}$ these values increase monotonically with increasing of current density. In this case, the characteristic values of α make THz units and ω_0 — tens of THz. The decrement of concentration fluctuations damping in the emitter γ decreases monotonically at $j < j_{osc}$. At $j > j_{osc}$ γ almost constant and is approximately 94,5 THz.

Fig. 8 shows the behavior of the resistance of the collector heterojunction r_{jc} depending on current density. At $j < j_{ins}$ this resistance is positive and increases with increasing current, due to the depletion of the charge carriers heterojunction by accelerating the removal of them in the contact area (fig. 9). At $j > j_{ins}$ the value r_{jc} begins to decrease rapidly with increasing current density and becomes negative. It quickly reaches a minimum and begins to increase with increase of j , remained negative throughout the estimated range of current densities.

For the chosen structure, the effective inductance \mathcal{L}_e at $j > j_{osc}$ is in the order of $10^{-10} \text{ nH} \cdot \text{cm}^2$, the capacities C_e and $C_c \sim 1 \text{ nF/cm}^2$ and resistance $r_{ch} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, $r_{je} \sim r_{ohme} \sim r_{ohmc} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

The results of calculations of dependence on the frequency ω of the real and imaginary parts of the complex impedance Z of a nanowire equivalent circuit is shown in fig. 10. The selected current density

$j = 1,6 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ almost twice exceeds the thresholds. The frequency ω_0 equals to 72,17 THz. It is evident that at lower frequencies of ω_0 the conditions for generation of microwave power become realized.

This is confirmed by calculations of the maximum power given by a nanowire to an external circuit (fig. 11). At frequencies below 1,4 THz, the considered nanowire may give to the external circuit about 10 nW. Moreover, its efficiency is about 13 %. At frequencies greater than 7,2 THz ($\sim 0,1 \omega_0$), microwave power generation stops and a quantum wire absorbs external energy.

Conclusion

The article shows that a nanowire can be an active part of the generator of the microwave oscillations in the millimeter and submillimeter wavelengths. Such use of the device is possible if its contact areas there a relaxation oscillation instability and concentration of charge carriers occur. These effects are discussed in detail in [1].

It is estimated that the power of the electromagnetic radiation generated by one nanowire, can be up to 10 nW. [5] describes a technology for creating and investigates the properties of nanowires arrays of InSb, where their density is about 10^{10} per cm^2 . If the given estimates of the radiation power will be confirmed experimentally, the use of arrays of nanowires as the active elements of the microwave generators will provide to obtain up to 100 W/cm^2 .

There are all the technological possibilities for experimental studies on the development of the terahertz frequency range (300...3000 GHz).

References

1. Obukhov I. A. *Nonequilibrium effects in one-dimensional quantum devices*. LAMBERT Academic Publishing. 2014. 132 p.
2. Obuhov I. A. Generatsiya shuma kvantovyim provodom, *Materialy 24-y Mezhdunarodnoy Kryimskoy Mikrovolnovoy Konferentsii*, Sevastopol, 2014, vol. 2, pp. 798—799.
3. Obuhov I. A. Kvantovyiy provod kak aktivnyiy element SVCh generatora, *Materialy 25-y Mezhdunarodnoy Kryimskoy Mikrovolnovoy Konferentsii*, Sevastopol, 2015, vol. 2, pp. 715—717.
4. Tager A. S. Lavinno-proletnyiy diod i ego primenenie v tehnike SVCh, *Uspehi fizicheskikh nauk*, 1966, vol. 90, Iss. 4, pp. 631—666.
5. Goroh G. G., Obuhov I. A., Lozovenko A. A. Massivni nanoprovodov iz antimonida indiya dlya perspektivnyih termoelektricheskikh ustroystv, *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, 2015, no. 1, pp. 3—11.

И. Л. Багинский¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: baginsky@iae.nsk.su,
Э. Г. Костsov¹, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб., e-mail: kostsov@iae.nsk.su,
Д. И. Буханец², д-р тех. наук, нач. отдела, dib3011@yandex.ru

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск

² Радиотехнический институт имени академика А. Л. Минца, г. Москва

ОЦЕНКА МАКСИМАЛЬНОЙ УДЕЛЬНОЙ МОШНОСТИ ЕМКОСТНЫХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ МИКРОГЕНЕРАТОРОВ

Поступила в редакцию 02.03.2016 г.

Показано, что в емкостных электростатических микрогенераторах максимальная плотность электрической энергии может достигать $10 \text{ Дж}/\text{м}^2$, что определяет возможность достижения удельной мощности до $100 \text{ мВт}/\text{см}^2$ в области низких частот ($10\ldots100 \text{ Гц}$), характерных для микровибраций поверхностей твердых тел. Такая мощность позволит существенно расширить области применения указанных микрогенераторов, в первую очередь, в мобильных электронных устройствах. Показано, что для преобразования высокой плотности кинетической энергии в электрическую недостаточно использовать свойства инерционности массы подвижной пластины (ПП) конденсатора генератора, которые применяют в большинстве известных конструкций по сбору энергии вибраций поверхностей твердых тел с низкой энергоемкостью (до $0,1 \text{ Дж}/\text{м}^2$), а необходимо в контуре механо-электрического преобразования энергии осуществлять прямое воздействие внешней силы на ПП.

Ключевые слова: емкостные микрогенераторы, электростатика, максимальная энергоемкость

Введение

Микрогенераторы электрической энергии в настоящее время интенсивно разрабатываются для осуществления бесперебойного питания удаленных электронных устройств, замена химических элементов питания в которых трудно осуществима или практически невозможна. Диапазон мощности генераторов, требуемый для таких устройств, — от 10 нВт до 10 мВт . К указанным устройствам относятся системы удаленных микросенсоров, применяемых для мониторинга окружающей среды, для контроля различных промышленных установок, бытовой аппаратуры и биообъектов. Актуальным является вопрос о применении микрогенераторов для питания переносных мини-устройств, например мобильных телефонов, для поддержания в рабочем состоянии заряда аккумулятора, когда, по оценкам, необходима мощность микрогенератора порядка сотен микроватт.

Наиболее перспективна для использования в микрогенераторах энергия вибраций окружающей среды, поскольку по сравнению с другими источниками энергии, такими как свет, теплота, радиоизлучение, она постоянно доступна и имеет достаточно большую плотность. Источниками микро- и макровибраций могут служить колебания строительных конструкций, например, зданий, мостов, дорожного полотна, рельсов, машин и механизмов, бытовой аппаратуры, тела человека, микросейсмика и др. [1—3]. Поскольку создание электромагнитных микрогенераторов (см., например, [4]) с достаточно большой плотностью преобразуемой энергии трудно осуществимо, то в настоящее время

разрабатываются емкостные устройства — электростатические и пьезоэлектрические микрогенераторы.

Работа пьезогенераторов основана на прямом пьезоэффекте, возникающем в диэлектриках и сегнетоэлектриках без центра симметрии под воздействием механической силы, приводящей к обратимой деформации пластины пьезоэлектрика [5].

В электростатических емкостных микрогенераторах процесс генерации энергии происходит при действии механической силы против сил электрического поля, совершающей работу по раздвижению заряженных пластин конденсатора [6]. Можно отметить, что максимальная энергия, преобразуемая за один цикл в электростатических генераторах, равна максимальной энергии электрического поля в конденсаторе, тогда как максимальная энергия пьезогенератора ограничена его механической прочностью, которая недостаточно высока для тонких пленок, применяемых в МЭМС-генераторах.

Емкостной микрогенератор в общем виде представляет собой конденсатор, одна из пластин которого закреплена на корпусе устройства, а другая может перемещаться под воздействием внешней механической силы. Для предотвращения пробоя межэлектродного зазора и увеличения амплитуды напряжения на поверхность одного из электродов наносят тонкий слой диэлектрика (рис. 1). Этот генератор может работать при раздвижении пластин как в плоскости структуры (то есть при изменении площади перекрытия пластин S при неизменном межэлектродном зазоре) — "планарный" генератор

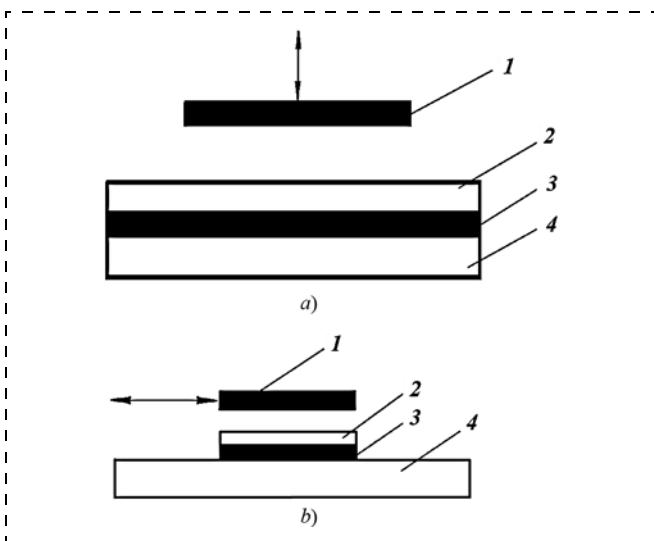


Рис. 1. Схематическое представление емкостного непланарного (а) и планарного (б) генераторов (стрелками показано направление действия силы на подвижную пластины (ПП) конденсатора): 1 — ПП; 2 — диэлектрик; 3 — электрод; 4 — подложка
Fig. 1. Circuit of the capacitance nonplanar (a) and planar (b) generators. Arrows show the direction of influence of a force on the mobile plate (MP) of the condenser: 1 — MP; 2 — dielectric; 3 — electrode; 4 — substrate

(см. рис. 1, б), см., например, [7—13], либо — при раздвижении пластин вне плоскости (изменяется зазор при неизменной площади перекрытия) — "непланарный" генератор (см. рис. 1, а) [14—19]. Очевидно, что при достаточно больших размерах пластин — от единиц миллиметров до сантиметров, требуемых для достижения высокой мощности, практически невозможно обеспечить необходимую плоскопараллельность пластин при работе с субмикрометровыми зазорами. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать непланарный генератор.

Электрическая схема емкостного электростатического генератора приведена на рис. 2, а. Конденсатор $C(t)$ первоначально заряжен до потенци-

ала V_0 . Заряд на конденсаторе равен $Q_0 = C_{\max}V_0$, где C_{\max} — исходное, начальное (максимальное) значение емкости конденсатора, ключ установлен в положение 2. При уменьшении емкости конденсатора за счет механических сил, увеличивающих межэлектродное расстояние, и совершении, таким образом, работы против сил электрического поля энергия электростатического поля возрастет с $W_{\min} = C_{\max}V_0^2/2$ до $W_{\max} = C_{\min}V_{\max}^2/2$ (где V_{\max} — максимальное напряжение на конденсаторе), значение заряда при этом не изменяется; $Q_0 = C_{\max}V_0 = C_{\min}V_{\max}$ (C_{\min} — минимальное значение емкости конденсатора) или

$$V_{\max} = V_0 C_{\max} / C_{\min}, \quad (1)$$

то есть

$$W_{\max} \approx \frac{C_{\max}V_{\min}^2}{2} = V_0^2 \frac{C_{\max}^2}{2C_{\min}} = \frac{Q_0^2}{2C_{\min}}. \quad (2)$$

Полученная электрическая энергия передается в нагрузку R переключением ключа в положение 3. Далее пластины конденсатора возвращаются в исходное положение, заряжаются от источника напряжения (положение 1 ключа) и процесс преобразования энергии повторяется, и т.д. Мощность, развиваемая таким генератором, равна

$$P = W_{\max}f, \quad (2a)$$

где f — частота повторения циклов преобразования.

Разновидностью емкостного генератора является электретный генератор. В нем источником напряжения служит заряд, встроенный в диэлектрик, размещенный на одной из пластин конденсатора. В дальнейшем будем называть генератор, пластины которого заряжаются от внешнего источника, емкостным генератором, а генератор со встроенным зарядом — электретным генератором. Экви-

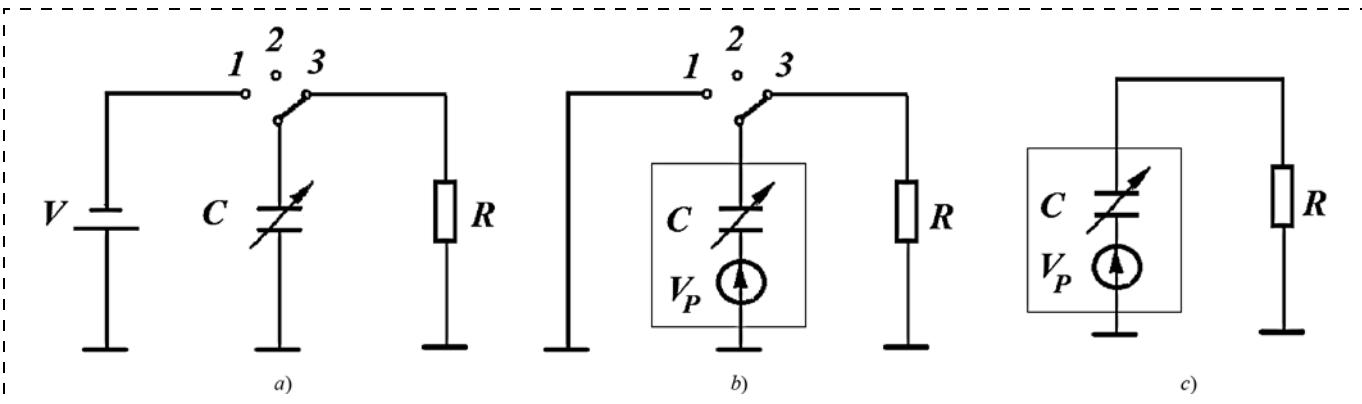


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы: а — емкостного генератора; б — электретного генератора напряжения, в — электретного генератора тока
Fig. 2. Equivalent electric circuits: a — capacitance generator; b — electret voltage generator; c — electret current generator

валентная схема электретного генератора напряжения приведена на рис. 2, б, циклы его работы аналогичны описанным выше. Здесь

$$V_P = Q_P / C_F \quad (3)$$

— поверхностный потенциал электрета; Q_P — встроенный заряд,

$$C_F = \epsilon \epsilon_0 S / d \quad (4)$$

— емкость слоя диэлектрика; d — его толщина; $\epsilon \epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость; S — площадь перекрытия пластин конденсатора. В данном случае за период преобразования вырабатывается энергия [6]

$$W_E \approx \frac{V_p^2}{2} \frac{C_{\max}^2}{C_{\min}} = \frac{Q_P^2}{2 C_F^2} \frac{C_{\max}^2}{C_{\min}}. \quad (5)$$

Электретный генератор может работать и без ключа. Эквивалентная схема такого генератора, называемого "токовым", приведена на рис. 2, с. Однако в этом случае энергия, вырабатываемая за каждый цикл, меньше, чем у генератора напряжения, поскольку выход генератора постоянно замкнут на нагрузку, через которую в процессе движения пластины перетекает часть заряда.

Отметим, что увеличение мощности только за счет увеличения межэлектродного зазора, используемое в классических макроскопических электростатических генераторах, в микрогенераторах не реализуемо, ввиду габаритных ограничений и связанных с ними ограничений амплитуды напряжения. Поэтому увеличение мощности микрогенераторов может быть достигнуто только на пути увеличения удельной емкости структуры C_{\max} , т.е. уменьшения первоначального межэлектродного зазора.

Цель данной работы — определение максимальной электрической энергии, вырабатываемой за один такт емкостным электростатическим микрогенератором, и анализ совокупности условий, при которых такая энергия достижима.

1. Сравнение максимальных энергий емкостного и электретного генераторов

Отношение энергий, вырабатываемых за такт преобразования в емкостном и электретном генераторах напряжения, в соответствии с выражениями (2) и (5) равно

$$\frac{W_{\max}}{W_E} = \left(\frac{V_0}{V_P} \right)^2 \left(\frac{C_{\max,C}}{C_{\max,E}} \right)^2, \quad (6)$$

здесь индексы "C" и "E" означают соответственно емкостной и электретный генератор.

Значения напряжений V_0 и V_P должны быть близкими ($V_0 \approx V_P$) и достаточно большими, до 10^2 В, что определяет возможность достижения высокой плотности генерируемой энергии. Отметим, что при указанных значениях V_P емкость диэлектрика мала: так как заряд Q_P в электретах обычно не превышает 10^{-2} К/м², то значение C_F будет составлять порядка 10^{-4} Ф/м², что для пленок электретов ($d = 1$ мкм) соответствует значению $\epsilon \approx 10$. Очевидно, что значение $C_{\max,E}$ не может превышать значения C_F .

В емкостном генераторе, в отличие от электретного генератора, используется источник напряжения, значение которого не связано с емкостью диэлектрика и последняя может быть существенно увеличена, на два порядка и более за счет применения в качестве диэлектрического слоя пленок сегнетоэлектриков с высоким значением ϵ (порядка 10^3 и более). В этом случае при минимальных зазорах между поверхностью сегнетоэлектрика и подвижной пластиной (ПП) конденсатора $d_{1\min} = 10...100$ нм значение $C_{\max,C}$ будет значительно больше $C_{\max,E}$. Следовательно, плотность энергии W_{\max} значительно превышает W_E . Поэтому будем анализировать только случай емкостного генератора (рис. 2, а).

2. Оценка максимальной энергии и мощности емкостного микрогенератора

Характерной особенностью электростатических емкостных микрогенераторов с указанной выше структурой является возможность концентрации высоких электрических полей в субмикрометровом зазоре между поверхностями сегнетоэлектрика и подвижного электрода, это определяет возможность первоначального накопления большой энергии электрического поля, преобразуемой далее в ток. В такой структуре тонкий сегнетоэлектрик выполняет роль демпфирующего слоя, ограничивающего пробой воздушного зазора, поскольку в этом случае пробой определяется напряженностью поля пробоя сегнетоэлектрика, равного более 10^8 В/м. Так как распределение полей в слоях многослойной структуры обратно пропорционально отношению значений их диэлектрических проницаемостей, то и поле в сегнетоэлектрике много меньше пробивного значения, даже при больших напряжениях, и большая часть напряжения прикладывается к зазору. Поэтому пробой не возникает при больших напряженностях полей в зазоре. Проведенные нами ранее работы по созданию и исследованию пленочных электростатических микродвигателей [20–22] на основе структур металл — тонкая пленка сегнетоэлектрика — зазор — пленочный подвижный электрод показали, что в этих структурах достигаются зазоры до 10 нм, при этом они выдерживают приложенные напряжения порядка 100 В.

Необходимо отметить, что в последнее время в литературе появились данные об измерениях напряжения пробоя в нанометровых зазорах структур металл — нанозазор — металл [23, 24]. В этих работах установлено, что напряженность поля пробоя в зазорах от 20 нм до 5 мкм слабо зависит от значения прикладываемого к структуре напряжения, оно находится в пределах $2\ldots 5 \cdot 10^8$ В/м, что существенно меньше указанных нами экспериментальных данных, поскольку в структурах работ [23, 24] отсутствует слой диэлектрика, сдерживающий развитие пробоя. По нашим данным, исследования пробоя в нанометровых зазорах структур металл — зазор — диэлектрик — металл пока не проводили.

Приведем выражения для напряженности электрических полей в зазоре E_1 , пленке сегнетоэлектрика E и энергии W , накапливаемой в структуре:

$$E_1 = \frac{V}{d/\varepsilon + d_1}, \quad E = E_1/\varepsilon, \quad W = \frac{\varepsilon_0 V^2}{2(d/\varepsilon + d_1)}. \quad (7)$$

При $d_1 \gg d/\varepsilon$ это соотношение практически всегда соблюдается в области приведенных выше параметров

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \frac{V}{d_1}, \quad E \approx \frac{V}{\varepsilon d_1}, \\ W &\approx \frac{\varepsilon_0 V^2}{2d_1} = \frac{\varepsilon_0 V}{2} E_1 = \frac{\varepsilon_0 d_1 E_1^2}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Как отмечалось выше, при совершении механической работы по раздвижению пластин конденсатора электрическая энергия, первоначально накопленная в нем, увеличивается в $\eta = C_{\max}/C_{\min}$ раз, но при этом и напряжение на структуре также увеличивается в η раз. Отметим, что в процессе раздвижения пластин путем увеличения зазора d_1 , напряженность поля в зазоре остается практически неизменной. Поскольку высоконапряженные емкостные микрогенераторы должны работать при вариации зазора от 10 нм до нескольких микрометров, то в соответствии с вышесказанным можно предположить, что при перемещении подвижного электрода электрическая прочность структуры остается неизменной. Тогда, полагая что поле в зазоре равно 10^9 В/м, при начальном значении зазора $d_{1\min} = 10$ нм и коэффициенте модуляции емкости $\eta = 10$, получаем $V_0 = 10$ В и $W_{\max} = 10$ Дж/м².

Таким образом, при работе микрогенераторов, в которых использованы субмикрометровые зазоры, максимальное значение генерируемой за один цикл энергии может достигать значений более 10 Дж/м². При низких частотах, порядка 100 Гц, мощность микрогенератора может доходить до 10^3 Вт/м² (или 100 мВт/см²).

3. Ограничения, накладываемые на значение мощности механическими схемами сбора энергии вибраций поверхностей твердых тел

Известны два способа передачи механической силы для возбуждения емкостного генератора [25]. Первый из них — непосредственное воздействие силы на ПП конденсатора. Пример — роторный генератор, утилизирующий энергию ветра или движения воды. В этом случае для перевода энергии вращения ротора в возвратно-поступательное движение, необходимое для модуляции микрозазора, требуется дополнительное механическое преобразование. В настоящее время в большинстве работ применяют метод сбора энергии вибраций поверхностей твердых тел, использующий двухстадийный процесс: предварительное механо-механическое преобразование (закачка механической энергии внешней среды в колебательный контур) с последующей генерацией электрической энергии. Для утилизации энергии таких микро- и макроколебаний обычно применяют систему масса—пружина (рис. 3). В этом случае одна из пластин конденсатора генератора закреплена на корпусе устройства, а вторая, подвижная пластина, связана с массой. Колебания внешней среды воз действуют на корпус устройства, возбуждая через пружину противофазные колебания массы. Для увеличения энергии, поступающей в этот колебательный контур, обычно стремятся, чтобы система работала в резонансе. Но реально энергия внешних вибраций распределена в широком диапазоне частот, поэтому резонансные генераторы малоэффективны. Так как максимальная масса ПП определяется габаритными размерами микрогенератора, то и поступающая в механический контур энергия невелика по сравнению с энергией внешнего источника, т. е. мощность таких генераторов ограничена механическими характеристиками, в частности, значением массы ПП. Поэтому максимальная удельная мощность генерируемой энергии, до-

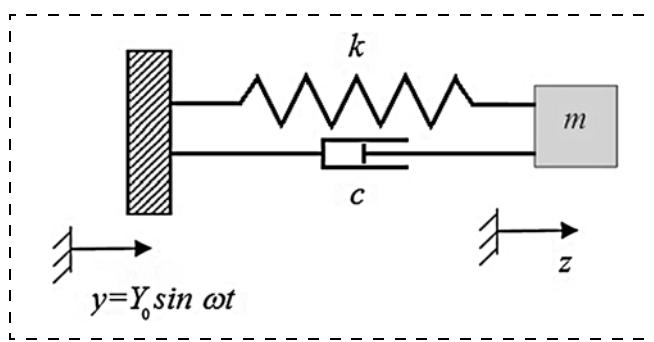


Рис. 3. Механическая схема вибрационного инерциального генератора. Корпус генератора зафиксирован на источнике вибраций $y(t)$

Fig. 3. Mechanical circuit of the vibration inertial generator. The case of the generator is fixed on the source of the vibrations $y(t)$

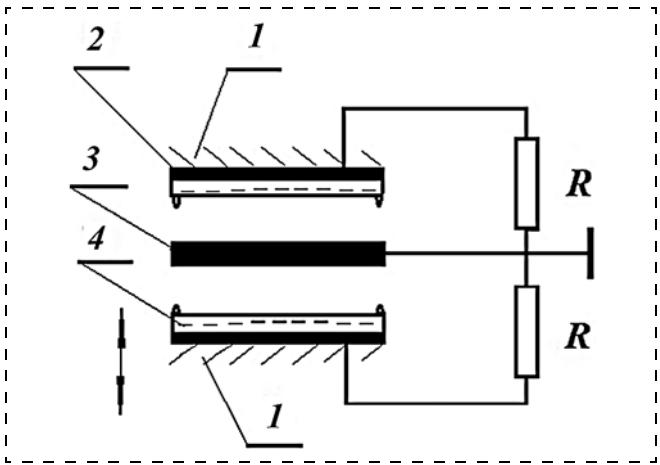


Рис. 4. Двухконденсаторный ударный генератор: 1 — корпус, 2 — электрод, 3 — ПП, 4 — электрет. Стрелками показано направление вибраций корпуса

Fig. 4. Two-condenser blow generator. 1 — case, 2 — electrode, 3 — MP, 4 — electret. Arrows show the directions of the case vibrations

стигаемая в известных емкостных и электретных микрогенераторах, не превышает $1\ldots10 \text{ мВт}/\text{см}^2$, [13, 14].

Ранее нами был предложен способ механо-механического преобразования в процессе удара ПП о поверхность диэлектрика [26, 27]. Один из примеров такого устройства приведен на рис. 4. Для ударных генераторов под воздействием колебаний корпуса с достаточно большой амплитудой кинетическая энергия ПП при ударе о поверхности диэлектриков (электретов) преобразуется в электрическую энергию. Полагая, что вибрации корпуса подчиняются закону $y(t) = Y_0 \sin(\omega t)$, нетрудно получить выражение для максимальной механической энергии, преобразуемой в кинетическую энергию ПП за период внешних колебаний

$$W_{imp} = \frac{mv_{\max}^2}{2} = \frac{m}{2} Y_0^2 \omega^2, \quad (9)$$

где v_{\max} — максимальная скорость внешних вибраций. Для вибратора на основе системы масса—пружина, работающего в режиме вынужденных колебаний, используемого при разработке микрогенераторов, механическая энергия, генерируемая за период, оценивается как [28]

$$W_v = ma_{\max} \Delta x_{\max} = mY_0 \omega^2 \Delta x_{\max}, \quad (10)$$

где a_{\max} и Δx_{\max} — максимальные значения вибровускорения и смещения ПП относительно корпуса. Отношение механических мощностей ударного и вибрационного микрогенераторов будет

$$\frac{P_{imp}}{P_v} = \frac{Y_0}{2\Delta x_{\max}}. \quad (11)$$

Нетрудно сделать вывод, что при достаточно больших амплитудах вибросмещений мощность ударного генератора значительно превосходит мощность классического вибрационного генератора.

Учитывая, что Δx_{\max} равна высоте подвеса ПП над поверхностью электрета (порядка микрометров), в области ускорений $a_{\max} = 5 \text{ г}$ и частоты около 50 Гц ($Y_0 = 0,5 \text{ мм}$) получаем $P_{imp}/P_v = 250$.

Проведенная оценка позволяет сделать вывод, что ударный генератор, по сравнению с генератором, работающим в режиме вынужденных колебаний, обеспечивает утилизацию максимально возможной механической энергии контура, равной максимальной кинетической энергии массы ПП. Отметим, что в любой схеме, основанной на инерционных свойствах подвижной массы, большего значения энергии, чем следует из выражения (9), закачать в механический контур невозможно. Исключение составляют резонансные инерционные генераторы, работающие только в узком диапазоне частот.

Оценка максимальной кинетической энергии, которая, как отмечалось выше, закачивается в массу (m) ПП ударного генератора при $m = 10 \text{ г}$, площади элемента 1 см^2 (что, например, для вольфрамовой пластины будет соответствовать толщине 5 мм) и частоте возбуждения 100 Гц дает значение $0,6 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Полагая, что только 25% ее переходит в электрическую энергию, получаем $W_{imp} = 0,2 \text{ Дж}/\text{м}^2$ и $P_{imp} = 2 \text{ мВт}/\text{см}^2$. Это значение P_{imp} значительно меньше P_{\max} , оцененной выше, исходя из электрической прочности структуры микрогенератора ($100 \text{ мВт}/\text{см}^2$).

Таким образом, для достижения предельных параметров микрогенератора необходимо обеспечить передачу силы от внешнего источника непосредственно на ПП генератора. Такими источниками являются любые поступательные, возвратно-поступательные и вращательные движения твердых, жидких и газообразных тел достаточно большой амплитуды (1 мм и более), которые нетрудно с помощью простых микромеханизмов, см., например [29], преобразовать в колебательное движение ПП генератора. Примерами таких источников являются различные колебания элементов конструкций относительно неподвижных поверхностей, например, рельсов при прохождении поезда, сжатие шин относительно обода при движении автомобиля, движение потоков ветра, воды и др.

Заключение

Ограниченные размеры электростатического микрогенератора энергии накладывают принципиальные ограничения на его параметры: на амплитуду перемещений подвижного электрода, следствием чего является ограничение амплитуды напря-

жения в зазоре и как следствие — максимальной мощности генератора. Поэтому увеличения мощности микрогенератора необходимо достигать другим путем — увеличением исходного значения емкости структуры за счет уменьшения межэлектродного зазора.

Значительное уменьшение протяженности межэлектродного зазора при сохранении высокого рабочего напряжения (100...200 В) может быть достигнуто введением в межэлектродный зазор тонкого диэлектрического слоя с высоким значением диэлектрической проницаемости и с высокой электрической прочностью. Это дает возможность работы с исходными нанометровыми зазорами и с высокой плотностью электрической энергии, до $10 \text{ Дж}/\text{м}^2$, что позволяет до 100 раз (до $100 \text{ мВт}/\text{см}^2$) увеличить мощность микрогенератора по сравнению с известными генераторами.

Основным фактором, ограничивающим увеличение мощности электростатических микрогенераторов, является эффективность передачи механической энергии от внешнего источника к подвижному элементу генератора. Для увеличения мощности необходимо изменить способ приложения силы от внешнего источника к подвижной пластине конденсатора генератора, поскольку, в соответствии с проведенными оценками, в широко применяемых схемах преобразования, использующих инерционные свойства массы ПП, развивающая сила не позволяет достичь высокой плотности генерируемой энергии.

Для увеличения мощности необходимо использование механических конструкций генератора, обеспечивающих непосредственное приложение силы от источника внешнего движения к подвижной пластине генератора.

Список литературы

1. Roundy S., Wright P. K., Rabaey J. A Study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes // Comput. Commun., 2003. Vol. 26, N. 11. P. 1131—1144.
2. Mitchenson P. D., Miao P., Stark B. H. et al. MEMS electrostatic micropower generator for low frequency operation // Sensors and Actuators, 2004. Vol. 115, N. 2—3. P. 523—529.
3. Cook-Chennault K. A., Thambi N., Sastry A. M. Powering MEMS portable devices — a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems // Smart Mater. Struct., 2008. Vol. 17. P. 043001 (33 pp.)
4. Cepnik C., Lausecker R., Wallrabe U. Review on electrodynamic energy harvesters — a classification approach // Micromachines, 2013. Vol. 4. P. 168—196.
5. Calio R., Rongala U. B., Camboni D. et al. Piezoelectric energy harvesting solutions // Sensors, 2014, V. 14. P. 4755—4790.
6. Moore A. D., ed., Electrostatics and Its Application. Wiley: New York, 1973.
7. Basset P., Marty F., Dudka A. et al. A bath fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester // J. Micromech. Microeng., 2009. Vol. 19. P. 115025 (12 pp.)
8. Hoffmann D., Folkmer B., Manoli Y. Fabrication, characterization and modelling of electrostatic micro-generators // J. Micromech. Microeng., 2009. Vol. 19. P. 094001 (11 pp.)
9. Roundy S., Wright P. K., Pister K. S. J. Micro-electrostatic vibration-to-electricity converters // Proc. IMECE, November 17—22: New Orleans, Louisiana, 2002. P. 1—10.
10. Naruse Y., Matsubara N., Mabuchi K. et al. Electrostatic micro power generation from low-frequency vibration such as human motion // J. Micromech. Microeng., 2009. Vol. 19. P. 094002 (5 pp.)
11. Masaki T., Sakurai K., Yokoyama T. et al. Power output enhancement of a vibration-driven electret generator for wireless sensor applications // J. Micromech. Microeng. 2011. Vol. 21. P. 104004 (5 pp.)
12. Suzuki Y. Recent progress in MEMS electret generator for energy harvesting // IEEJ Trans., 2011. Vol. 6. P. 101—111.
13. Okamoto H., Suzuki T., Mori K. et al. The advantages and potential of electret-based vibration-driven micro energy harvesters // Int. J. Energy Res., 2009. Vol. 33. P. 1180—1190.
14. Grachevski S. M., Funkenbush P. D., Jia Z. et al. Design and modeling of a micro-energy harvester using embedded charge layer // J. Micromech. Microeng., 2006. Vol. 16. P. 235—241.
15. Mizuno M., Chetwynd P. G. Investigation of resonance microgenerator // J. Micromech. Microeng. 2003. Vol. 13. P. 209—216.
16. Guillemet R., Basset P., Galayko D. et al. Design optimization of an out-of-plane gap-closing electrostatic vibration energy harvester (VEH) with a limitation on the output voltage // Analog Integr. Circ. Sig. Process. 2012. Vol. 71. P. 39—47.
17. Miao P., Holmes A. S., Yeatman E. M. et al. Micro-machined variable capacitors for power generation // Electrostatics 2003, Taylor & Francis Group, LLC, 2004. P. 53—58.
18. Wang F., Hansen O. Electrostatic energy harvesting device with out-of-the-plane gap closing scheme // Proc. of Transducers 2013. Barcelona, SPAIN, 16—20 June 2013, P. 2237—2240.
19. Miao P., Mitchenson P. D., Holmes A. S. et al. MEMS inertial power generators for biomedical applications // Microsystem Technologies. 2006. Vol. 12. P. 1079—1083.
20. Baginsky I. L., Kostsov E. G. High-energy capacitive electrostatic micromotors // J. Micromech. Microeng., 2003. Vol. 13, N. 2. P. 190—200.
21. Baginsky I. L., Kostsov E. G. Electrostatic micromotor based on ferroelectric ceramics // J. Micromech. Microeng., 2004. Vol. 14, N. 11. P. 1569—1575.
22. Baginsky I. L., Kostsov E. G. High energy output MEMS based on thin layers of ferroelectric materials // Ferroelectrics, 2007. V. 351. P. 69—78.
23. Babrauskas V. Arc breakdown in air over very small gap distances // Proc. 13th international conference INTERFLAM 2013, Greenwich, London, UK.
24. Meng G., Cheng Y., Chen L. et al. Discharge behaviors of electrical breakdown across nanometer vacuum gaps // 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, June 30 — July 4, 2013. P. 662—665.
25. Stephen N. G. On energy harvesting from ambient vibration // J. Sound Vibration., 2006. Vol. 293. P. 409—425.
26. Baginsky I. L., Kostsov E. G., Sokolov A. A. New approach to the development of impact-type electrostatic microgenerators // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, 2015. Vol. 51, N. 3. P. 310—320.
27. Baginsky I., Kostsov E., Sokolov A. Single-capacitor electret impact microgenerator // Micromachines. 2016. Vol. 7, N. 1. 5. 11 pp.
28. Yeatman E. M., Mitchenson P. D., Holmes A. S. Micro-engineered devices for motion energy harvesting // Proc. IEEE International Electron Devices Meeting, Washington, DC, USA, 10—12 December 2007. P. 375—378.
29. Pham P. H., Dao D. V., Sugiyama S. A micro transportation system (MTS) with large movement of containers driven by electrostatic comb-drive actuators // J. Micromech. Microeng., 2007. Vol. 17. P. 2125—2131.

I. L. Baginsky¹, Ph. D., Senior Researcher, e-mail: baginsky@iae.nsk.su,

E. G. Kostsov¹, D. Sc., Head of Laboratory, e-mail: kostsov@iae.nsk.su,

D. I. Bukhanets², D. Sc., Head of Department, e-mail: dib2011@yandex.ru

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk

² Radiotechnical Institute named after Academician A. L. Mints, Moscow

Evaluation of the Maximal Specific Power of the Capacitance Electrostatic Microgenerators

The authors demonstrate that in the capacitance electrostatic microgenerators the maximal density of the electric energy of 10 J/m^2 can be reached, which means the specific power of about 100 mW/cm^2 can be obtained at the low frequencies (10–100 Hz) characteristic for the solid constructions' microvibrations. This power will make it possible to essentially widen the field of applications of those microgenerators, first of all, in the mobile electronic devices. The inertial properties of the mass of the moving plate (MP) of the generator's condenser used in most of the harvester designs with low energy density (up to $0,1 \text{ J/m}^2$) were proved to be insufficient for conversion of the high kinetic energy density into the electric energy. A direct action of an external force is needed in a mechano-electric conversion circuit.

Keywords: capacitance microgenerators, electrostatics, maximum energy output

Introduction

Microgenerators of the electric energy are being intensively developed for realization of an uninterrupted power supply for the remote electronic devices, in which replacement of the chemical elements (batteries) is problematic or practically impossible. The power range of the generators of such devices is from 10 nW up to 10 mW. Among the above devices are the remote microsensor systems applied for monitoring of the environment, control of various industrial plants, household equipment and bio-objects. Another important sphere of application of the microgenerators is portable mini-devices, e.g. mobile telephones, for keeping batteries in the working condition, when the estimated power of a microgenerator should be equal to hundreds of microwatts.

The energy of vibrations of the environment is the most promising for use in the microgenerators, because in comparison with the other sources, such as light, warmth, radio emission, it is available and has the density big enough. The sources of the micro- and macrovibrations could be vibrations of constructions, for example, buildings, bridges, roadbeds, rails, machines and mechanisms, household equipment, human bodies, microseismicity, etc. [1–3]. Since creation of electromagnetic microgenerators [4] with a big enough density of the transformed energy is problematic, the capacitance devices — electrostatic and piezoelectric microgenerators are being developed.

Operation of the piezoelectric generators is based on a direct piezoeffect arising in the dielectrics and ferroelectrics without a symmetry centre under the influence of a mechanical force leading to a reversible deformation of the plate of a piezoelectric [5].

In the electrostatic capacitance microgenerators energy generation occurs under the action of a mechanical force against the forces of the electric field, performing work for separation of the charged plates of a

condenser [6]. It is possible to point out, that the maximal energy, transformed in the electrostatic generators in one cycle is equal to the maximal energy of the electric field in the condenser, whereas the maximal energy of a piezogenerator is limited by its mechanical durability, which is not sufficiently high for the thin films applied in MEMS generators.

A capacitance microgenerator in general is a condenser, one of the plates of which is fixed on the case of the device, and the other can move under the influence of an external mechanical force. For prevention of a breakdown of the interelectrode gap and increase of the voltage amplitude, a thin film of dielectric is deposited on the surface of one of the electrodes (fig. 1).

This generator can work during separation of the plates in the plane of the structure (when the area of overlapping of the plates S is changed at an invariable interelectrode gap) — a "planar" generator (fig. 1, b), [7–13], or during separation of the plates outside the plane (the gap changes at an invariable area of overlapping) — a "nonplanar" generator (fig. 1, a) [14–19]. It is obvious that at rather big dimensions of the plates — from several millimeters up to centimeters, demanded for achievement of high power, it is practically impossible to ensure the necessary flatness of the plates during operation with the submicrometer gaps. Therefore, further we will consider a nonplanar generator.

The electric circuit of the capacitance electrostatic generator is presented in fig. 2, a. Condenser $C(t)$ is originally charged up to potential V_0 . The charge on the condenser is equal to $Q_0 = C_{\max}V_0$, where C_{\max} — is the initial (maximal) capacity of the condenser, and the key is fixed in position 2. When the capacity of the condenser is reduced due to the mechanical forces increasing the interelectrode distance, thus, the work is done against the forces of the electric field. The energy of the electrostatic field increases from $W_{\min} = C_{\max}V_0^2/2$ up to $W_{\max} = C_{\min}V_{\max}^2/2$ (where V_{\max} — is the maximal

voltage on the condenser), at that, the charge will not change $Q_0 = C_{\max}V_0 = C_{\min}V_{\max}$ (C_{\min} — is the minimal value of the capacity of the condenser) or

$$V_{\max} = V_0 C_{\max} / C_{\min}, \quad (1)$$

that is

$$W_{\max} \approx \frac{C_{\max} V_{\min}^2}{2} = V_0^2 \frac{C_{\max}^2}{2 C_{\min}} = \frac{Q_0^2}{2 C_{\min}}. \quad (2)$$

The received electric energy is transferred to load R by switching of the key in position 3. Further, the condenser plates return to the initial position, they are charged from the voltage source (position 1 of the key) and the process of the energy transformation repeats. The capacity developed by such a generator is equal to

$$P = W_{\max}f, \quad (2a)$$

where f — is the frequency of repetition of the transformation cycles.

A version of the capacitance generator is an electret generator. The voltage source in it is the charge embedded in the dielectric, placed on one of the condenser plates. Further we will call the generator, the plates of which are charged from an external source, a capacitance generator, and the generator with the embedded charge — an electret generator. An equivalent circuit of an electret voltage generator is presented in fig. 2, b, the cycles of its operation are similar to the ones described above. Here

$$V_P = Q_P / C_F, \quad (3)$$

— is the surface potential of the electret; Q_P — embedded charge,

$$C_F = \epsilon \epsilon_0 S / d \quad (4)$$

is capacity of the dielectric layer; d — its thickness; $\epsilon \epsilon_0$ — dielectric permeability; S — area of overlapping of the plates of the condenser. In this case energy [6] is generated during the transformation period

$$W_E \approx \frac{V_p^2}{2} \frac{C_{\max}^2}{C_{\min}} = \frac{Q_P^2}{2 C_F^2} \frac{C_{\max}^2}{C_{\min}}. \quad (5)$$

The electret generator can operate even without a key. An equivalent circuit of such a generator dubbed as "current generator" is presented in fig. 2, c. In this case the energy generated in each cycle is less than that of the voltage generator, because the output of the generator is constantly closed for the load, through which a part of the charge flows when the plate is moved.

We should point out, that an increase of the capacity only due to the increase of the interelectrode gap, used

in the classical macroscopical electrostatic generators, is not feasible in the microgenerators, because of the dimensional restrictions and the voltage amplitude restrictions connected with them. Therefore, an increase in capacity of the microgenerators can only be reached by means of an increase in the specific capacity of C_{\max} structure, i.e. reduction of the initial interelectrode gap.

Aim of the work is determination of the maximal electric energy generated in one cycle by the capacitance electrostatic microgenerator and analysis of the complex of the conditions at which such energy is achievable.

1. Comparison of the maximal energies of the capacitance and electret generators

According to expressions (2) and (5) the correlation of the energies generated in one transformation cycle in the capacitance generator and the electret voltage generator, is equal to

$$\frac{W_{\max}}{W_E} = \left(\frac{V_0}{V_P} \right)^2 \left(\frac{C_{\max,C}}{C_{\max,E}} \right)^2, \quad (6)$$

here indexes "C" and "E" mean the capacitance generator and the electret generator.

Voltage values V_0 and V_P should be close ($V_0 \approx V_P$) and big enough, up to 10^2 V, which determines feasibility of achievement of high density of the generated energy. We should point out, that at the specified V_P the capacity of the dielectric is small, since the charge Q_P in the electrets usually does not exceed 10^{-2} K/m², then C_F will be about 10^{-4} F/m², which for the electret films ($d = 1$ micrometer) corresponds to $\epsilon \approx 10$. It is obvious, that $C_{\max,E}$ cannot exceed C_F .

In the capacitance generator, unlike the electret one, the voltage source is used, the value of which is not connected with the capacity of the dielectric, and the latter can be essentially increased, by two orders and more, due to application of the ferroelectrics with a high value of ϵ (about 10^3 and over) as the dielectric layer of the films. In this case at the minimal gaps between the surface of the ferroelectric and the mobile plate of the condenser of $d_{1\min} = 10...100$ nm the value of $C_{\max,C}$ will be considerably more than $C_{\max,E}$. Hence, the density of energy W_{\max} considerably exceeds W_E . Therefore, we will analyze only the case of the capacitance generator (fig. 2, a).

2. Estimation of the maximal energy and capacity of the capacitance microgenerator

A typical feature of the electrostatic capacitance microgenerators with the specified structure is a possibility of concentration of high electric fields in a submicrometer gap between the surfaces of a ferroelectric and a

mobile electrode, this determines possibility of the initial accumulation of a big energy of the electric field transformed into a current.

In such a structure a thin ferroelectric plays the role of a damping layer limiting a breakdown of the air gap, because a breakdown is determined by the field intensity of the breakdown of a ferroelectric and is equal to more than 10^8 V/m. Since the distribution of the fields in the layers of a multilayered structure is in inverse proportion to the relation of their dielectric permeabilities, the field in a ferroelectric is also considerably less than the breakdown value, even at high voltages, and most part of the voltage is applied to the gap. Therefore a breakdown does not occur at high voltages of the fields in the gap. The work previously done for development and research of the film electrostatic micromotors [20–22] on the basis of the structures of metal-thin film of a ferroelectric — gap — film mobile electrode demonstrated, that in those structures the gaps up to 10 nm are achieved, at that, they withstand the applied voltage of about 100 V.

It is necessary to point out, that data appeared in literature about the measurements of the breakdown voltage in the nanometer gaps of metal-nanogap-metal structures [23, 24]. In those works it is established, that the intensity of a field breakdown in the gaps from 20 nm up to 5 μm does not depend much on the value of the voltage applied to the structure, and it is within the limits of $2...5 \cdot 10^8$ V/m, which is essentially less than the experimental data specified by us, because in the structures of the works [23, 24] there is no a dielectric layer constraining the development of a breakdown. According to our data, so far there have been no research works concerning the breakdowns in the nanometer gaps of the metal-gap-dielectric-metal structures.

Let us present expressions for the intensity of the electric fields in gap E_1 and film of ferroelectric E and energy W accumulated in the structure:

$$E_1 = \frac{V}{d/\varepsilon + d_1}, \quad E = E_1/\varepsilon, \quad W = \frac{\varepsilon_0 V^2}{2(d/\varepsilon + d_1)}. \quad (7)$$

At $d_1 \gg d/\varepsilon$ this correlation is practically always observed within the field of the presented parameters

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \frac{V}{d_1}, \quad E \approx \frac{V}{\varepsilon d_1}, \\ W &\approx \frac{\varepsilon_0 V^2}{2d_1} = \frac{\varepsilon_0 V}{2} E_1 = \frac{\varepsilon_0 d_1 E_1^2}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

As it was mentioned above, during implementation of a mechanical work for separation of the condenser plates, the electric energy, which was originally accumulated in it, increases in $\eta = C_{\max}/C_{\min}$ times, but, at

that, the voltage on the structure also increases in η times. We should point out, that during the separation of the plates by increasing gap d_1 , the field intensity in the gap remains practically invariable. Since highly power-intensive capacitance microgenerators should work with a gap from 10 nm up to several micrometers, it is possible to assume, that during the movement of the mobile electrode the electric durability of the structure remains invariable. Then, assuming, that the field in the gap equals to 10^9 V/m, at the initial value of the gap of $d_{1\min} = 10$ nm and the modulation factor of the capacity of $\eta = 10$, we receive $V_0 = 10$ V and $W_{\max} = 10$ J/m².

Thus, during operation of the microgenerators, in which the submicrometer gaps are used, the maximal energy generated in one cycle can reach more than 10 J/m². At the low frequencies of about 100 Hz the capacity of the microgenerator can reach up to 10^3 W/m² (or 100 mW/cm²).

3. The restrictions imposed on the capacity by the mechanical circuits for collection of the energy of vibrations of the surfaces of the solid bodies

Two ways of transfer of a mechanical force for excitation of the capacitance generator [25] are known. The first of them is a direct influence of a force on MP of the condenser. An example is a rotor generator using the wind power or water movement. In this case for a transfer of the energy of rotation of a rotor into the back and forth motion, necessary for modulation of a microgap, an additional mechanical transformation is required. In most works collection of the energy of the vibrations of the surfaces of the solid bodies using a two-stage process is applied: preliminary mehano-mechanical transformation is done (pumping of the mechanical energy of the environment into an oscillatory contour) with the subsequent generation of the electric energy. For utilization of the energy of the micro- and macro — fluctuations a mass-spring system is usually applied (fig. 3). In this case one of the plates of the generator's condenser is fixed on the case of the device, while the second one is connected with the mass. The environment fluctuations influence the case of the device, exciting the antiphase fluctuations of the mass through a spring. In order to increase the energy arriving to this oscillatory contour, usually, it is necessary to ensure that the system works in a resonance. But in reality the energy of the external vibrations is distributed in a wide range of frequencies, therefore, the resonant generators are ineffective. Since the maximal mass of MP is determined by the overall dimensions of a microgenerator, the energy coming to the mechanical contour is insignificant in comparison with the energy of an external source, i.e. the capacity of such generators is limited by the mechanical characteristics, in particular, the value

of the mass of MP. Therefore, the maximal specific capacity of the generated energy reached in the known capacitance and electret microgenerators does not exceed $1-10 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ [13, 14].

Earlier a method of mehano-mechanical transformation in the course of a blow of a mobile plate (MP) of the surface of the dielectric [26, 27] was offered. One of the examples of such a device is presented in fig. 4. For the blow generators under the influence of the fluctuations of the case with a big enough amplitude, the kinetic energy of MP during a blow to the surface of the dielectrics (electrets) is transformed into the electric energy. Assuming, that the case vibrations submit to the law of $y(t) = Y_0 \sin(\omega t)$, it is easy to receive an expression for the maximal mechanical energy transformed into the kinetic energy of MP during the external fluctuations:

$$W_{imp} = \frac{mv_{\max}^2}{2} = \frac{m}{2} Y_0^2 \omega^2, \quad (9)$$

where v_{\max} — is the maximal speed of the external vibrations. For a vibrator based on the mass-spring system working in the mode of the compelled fluctuations and used for development of the microgenerators, the mechanical energy generated in the period is estimated as [28]:

$$W_v = ma_{\max} \Delta x_{\max} = mY_0 \omega^2 \Delta x_{\max}, \quad (10)$$

where a_{\max} and Δx_{\max} — are the maximal values of the vibration acceleration and displacement of MP in relation to the case. The correlation of the mechanical capacities of the blow and vibration microgenerators will be

$$\frac{P_{imp}}{P_v} = \frac{Y_0}{2\Delta x_{\max}}. \quad (11)$$

It is easy to draw a conclusion, that at the amplitudes of big enough vibrodisplacements the capacity of the blow generator considerably surpasses the capacity of the classical vibration generator.

Taking into account that Δx_{\max} is equal to the height of the MP suspension over the surface of the electret (some micrometers), in the field of accelerations of $a_{\max} = 5 \text{ g}$ and frequency of about 50 Hz ($Y_0 = 0,5 \text{ mm}$), we get $P_{imp}/P_v = 250$.

The undertaken estimation allows us to draw a conclusion, that the blow generator, in comparison with the generator working in the mode of the compelled fluctuations, ensures utilization of the greatest possible mechanical energy of the contour equal to the maximal kinetic energy of the mass of MP. We should point out that in any circuit based on the inertial properties of the mobile mass it is impossible to pump into the me-

chanical contour greater values of energy, than envisaged by expression (9). The exception is the resonant inertial generators working only in a narrow range of frequencies.

Estimation of the maximal kinetic energy, which, as it was mentioned above, is pumped into the mass (m) of MP of the blow generator at $m = 10 \text{ g}$, area of the element of 1 cm^2 (which, for example, for a tungsten plate will correspond to the thickness of 5 mm) and frequency of excitation of 100 Hz, gives the value of $0,6 \text{ J/m}^2$. Assuming, that only 25 % of it is transferred into the electric energy, we get $W_{imp} = 0,2 \text{ J/m}^2$ and $P_{imp} = 2 \text{ mW/cm}^2$. Thus, this value of P_{imp} is considerably less than P_{\max} , estimated above, proceeding from the electric durability of the structure of the microgenerator (100 mW/cm^2).

Thus, for achievement of the limiting parameters of a microgenerator it is necessary to ensure transfer of a force from an external source directly to MP of the generator. Such sources are any forward, reciprocating and rotary movements of the solid, liquid and gaseous bodies of the amplitude big enough (1 mm and over), which are easy to transform by means of simple micromechanisms [29] into an oscillatory movement of MP of the generator. Examples of the sources are various fluctuations of the elements of constructions in relation to the motionless surfaces, for example, rails during passage of a train, compression of tyres in relation to the rims during an automobile movement, movement of the flows of wind, water, etc.

Conclusion

The limited dimensions of the electrostatic microgenerator of energy impose basic restrictions on its parameters: amplitude of movements of the mobile electrode, a consequence of which is restriction of the amplitude of voltage in the gap and, hence, the maximal capacity of the generator.

Therefore, an increase of the capacity of a microgenerator should be reached due to an increase in the reference value of the capacity of the structure, at the expense of reduction of the interelectrode gap. A considerable reduction of the length of the interelectrode gap with preservation of high working voltage (100...200 V) can be reached by introduction in the interelectrode gap of a thin dielectric layer with high value of dielectric permeability and with high electric durability.

This gives an opportunity to operate with the initial nanometer gaps and with high density of the electric energy, up to 10 J/m^2 , which allows up to 100 times (up to 100 mW/cm^2) increase of the capacity of the microgenerator in comparison with the known generators.

The major factor limiting an increase of the capacity of the electrostatic microgenerators is the efficiency of the transfer of the mechanical energy from an external

source to the mobile element of the generator. For a capacity increase it is necessary to change the way of application of the force from an external source to the mobile plate of the condenser of the generator, because, according to estimates, in the widely applied circuits of transformation using the inertial properties of mass of MP, the developed force does not allow to reach a high density of the generated energy.

For a capacity increase it is necessary to use the mechanical designs of the generator, which ensure a direct application of a force from a source of external movement to the mobile plate of the generator.

References

1. Roundy S., Wright P. K., Rabaey J. A Study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes, *Comput. Commun.*, 2003, vol. 26, no. 11, pp. 1131–1144.
2. Mitchenson P. D., Miao P., Stark B. H. et al. MEMS electrostatic micropower generator for low frequency operation, *Sensors and Actuators*, 2004, vol. 115, no. 2–3, pp. 523–529.
3. Cook-Chennault K. A., Thambi N., Sastry A. M. Powering MEMS portable devices — a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems, *Smart Mater. Struct.*, 2008, vol. 17, pp. 043001 (33 pp.)
4. Cepnik C., Lausecker R., Wallrabe U. Review on electrodynamic energy harvesters — a classification approach, *Micromachines*, 2013, vol. 4, pp. 168–196.
5. Calir R., Rongala U. B., Camboni D. et al. Piezoelectric energy harvesting solutions, *Sensors*, 2014, vol. 14, pp. 4755–4790.
6. Moore A. D., Ed., *Electrostatics and Its Application*, Wiley, New York, 1973.
7. Basset P., Marty F., Dudka A. et al. A bath fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester, *J. Micromech. Microeng.*, 2009, vol. 19, pp. 115025 (12 pp.)
8. Hoffmann D., Folkmer B., Manoli Y. Fabrication, characterization and modelling of electrostatic micro-generators, *J. Micromech. Microeng.*, 2009, vol. 19, pp. 094001 (11 pp.)
9. Roundy S., Wright P. K., Pister K. S. J. Micro-electrostatic vibration-to-electricity converters, *Proc. IMECE, November 17–22: New Orleans, Louisiana*, 2002, pp. 1–10.
10. Naruse Y., Matsubara N., Mabuchi K. et al. Electrostatic micro power generation from low-frequency vibration such as human motion, *J. Micromech. Microeng.*, 2009, vol. 19, pp. 094002 (5 pp.).
11. Masaki T., Sakurai K., Yokoyama T. et al. Power output enhancement of a vibration-driven electret generator for wireless sensor applications, *J. Micromech. Microeng.*, 2011, vol. 21, pp. 104004 (5 pp.)
12. Suzuki Y. Recent progress in MEMS electret generator for energy harvesting, *IEEJ Trans.*, 2011, vol. 6, pp. 101–111.
13. Okamoto H., Suzuki T., Mori K. et al. The advantages and potential of electret-based vibration-driven micro energy harvesters, *Int. J. Energy Res.*, 2009, vol. 33, pp. 1180–1190.
14. Grachevski S. M., Funkenbush P. D., Jia Z. et al. Design and modeling of a micro-energy harvester using embedded charge layer, *J. Micromech. Microeng.*, 2006, vol. 16, pp. 235–241.
15. Mizuno M., Chetwynd P. G. Investigation of resonance microgenerator, *J. Micromech. Microeng.*, 2003, vol. 13, pp. 209–216.
16. Guillemet R., Basset P., Galayko D. et al. Design optimization of an out-of-plane gap-closing electrostatic vibration energy harvester (VEH) with a limitation on the output voltage, *Analog Integr. Circ. Sig. Process.*, 2012, vol. 71, pp. 39–47.
17. Miao P., Holmes A. S., Yeatman E. M. et al. Micro-machined variable capacitors for power generation, *Electrostatics 2003*, Taylor & Francis Group, LLC, 2004, pp. 53–58.
18. Wang F., Hansen O. Electrostatic energy harvesting device with out-of-the-plane gap closing scheme, *Proc. of Transducers 2013, Barcelona, SPAIN, 16–20 June 2013*, pp. 2237–2240.
19. Miao P., Mitchenson P. D., Holmes A. S. et al. MEMS inertial power generators for biomedical applications, *Microsystem Technologies*, 2006, vol. 12, pp. 1079–1083.
20. Baginsky I. L., Kostsov E. G. High-energy capacitive electrostatic micromotors, *J. Micromech. Microeng.*, 2003, vol. 13, no. 2, pp. 190–200.
21. Baginsky I. L., Kostsov E. G. Electrostatic micromotor based on ferroelectric ceramics, *J. Micromech. Microeng.*, 2004, vol. 14, no. 11, pp. 1569–1575.
22. Baginsky I. L., Kostsov E. G. High energy output MEMS based on thin layers of ferroelectric materials, *Ferroelectrics*, 2007, vol. 351, pp. 69–78.
23. Babrauskas V. Arc breakdown in air over very small gap distances, *Proc. 13th international conference INTERFLAM 2013, Greenwich, London, UK*.
24. Meng G., Cheng Y., Chen L. et al. Discharge behaviors of electrical breakdown across nanometer vacuum gaps, *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, June 30 – July 4, 2013*, pp. 662–665.
25. Stephen N. G. On energy harvesting from ambient vibration, *J. Sound Vibration*, 2006, vol. 293, pp. 409–425.
26. Baginsky I. L., Kostsov E. G., Sokolov A. A. New approach to the development of impact-type electrostatic micro-generators, *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2015, vol. 51, no. 3, pp. 310–320.
27. Baginsky I., Kostsov E., Sokolov A. Single-capacitor electret impact microgenerator, *Micromachines*, 2016, vol. 7, no. 1, 5, 11 pp.
28. Yeatman E. M., Mitchenson P. D., Holmes A. S. Micro-engineered devices for motion energy harvesting, *Proc. IEEE International Electron Devices Meeting, Washington, DC, USA, 10–12 December 2007*, pp. 375–378.
29. Pham P. H., Dao D. V., Sugiyama S. A micro transportation system (MTS) with large movement of containers driven by electrostatic comb-drive actuators, *J. Micromech. Microeng.*, 2007, vol. 17, pp. 2125–2131.

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 Т. В. Пчелкина.

Сдано в набор 21.06.2016. Подписано в печать 22.07.2016. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0816. 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