

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 18. № 9 ♦ 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 базах данных INSPEC, CAS 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
Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН
Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН
Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)
Агеев О. А., д.т.н., проф.

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

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

Глушков Г. И., Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Ляминич А. В., Бормонтов Е. Н. Управление спиновой поляризацией электронов электрическим полем в одностенных ультракоротких углеродных нанотрубках (0, 9) 531

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Сироткин В. В. Моделирование массопереноса жидкости под действием поверхностных акустических волн через микроканал с пористой перегородкой 536
Суханов А. В., Иванов А. В. Использование радиохарвестера для создания миниатюрного источника питания сенсорного узла 542

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Исмаилов А. М., Степуренко А. А., Шапиев И. М., Гумметов А. Э., Алиев И. Ш. Динамические вольт-амперные характеристики висксеров теллура 545
Амеличев В. В., Беляков П. А., Васильев Д. В., Жуков Д. А., Казаков Ю. В., Костюк Д. В., Куприянова М. А., Орлов Е. П., Касаткин С. И., Крикунов А. И., Резнев А. А. Исследование магниторезистивныхnanoструктур с гигантским магниторезистивным эффектом 550
Пуччин К. В., Рыбачек Е. Н., Кузнецов Е. В., Кузнецов А. Е. Формирование и селективное травление самособирающихся гидрофобных пленок на поверхности SiO₂ и Ta₂O₅ 554
Тарасов С. А., Михайлова И. И., Степанов Е. М., Вылегжанин Д. В., Гуревич М. О., Козлович Л. И., Корнеева А. В., Тадтаев П. О., Соломонов А. В. Люминесцентные свойства структур, содержащих массивы коллоидных квантовых точек CdS, CdSe/ZnS и CdZnSeS/ZnS 558
Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Горелов Д. В., Казаков Ю. В., Черемисинов А. А. Варьирование магнитных свойств пленок пермаллоя 563
Шерченков А. А., Козюхин С. А., Лазаренко П. И., Тимошенков С. П., Бабич А. В., Якубов А. О., Калугин В. В. Электрофизические свойства тонких пленок материалов фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников системы Ge—Sb—Te 568

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Кузнецов Е. В., Сивченко А. С., Кессаринский Л. Н. Оценка основных характеристик надежности и радиационной стойкости КМОП ИС с помощью тестовых структур в составе пластин 578
Уваров И. В., Наумов В. В., Королева О. М., Ваганова Е. И., Амирзов И. И. Бистабильный МЭМС-переключатель с механизмом активного размыкания электродов 582

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

Кудова Д. С., Богатиков Е. В., Шебанов А. Н., Смирнова К. Г., Глушков Г. И. Анализ состава сложной газовой смеси сенсором на основе цеолита 589

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

Journal of NANO- and MICROSYSTEM TECHNIQUE

NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNika

ISSN 1813-8586

Vol. 18

No. 9

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:

Chugunova 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, CAS data base
 and RSCI data base

Published since November 1999

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

- Glushkov G. I., Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Lyamichev A. V., Bormontov E. N.
 Control of the Spin Polarization of Electrons by the Electric Field in the Single-Wall Ultra-Short Carbon Nanotubes (0, 9) 534

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

- Sirotnik V. V. Simulation of a Fluid Mass Transfer under the Action of the Surface Acoustic Waves through a Microchannel with a Porous Insert 539
 Sukhanov A. V., Ivanov A. V. Use of a Radio-Harvester for Development of a Miniature Power Source for a Sensor Node 544

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS
OF MNST

- Ismailov A. M., Stepurenko A. A., Shapiev I. M., Gummetov A. E., Aliev I. Sh.
 Dynamic Current-Voltage Characteristics of the Tellurium Whiskers 548
 Amelichev V. V., Belyakov P. A., Vasilyev D. V., Zhukov D. A., Kazakov Yu. V.,
 Kostyuk D. V., Kupriyanova M. A., Orlov E. P., Kasatkin S. I., Krikunov A. I.,
 Reznev A. A. Research of the Magnetoresistive Nanostructures with a Giant Magnetoresistive Effect 552
 Puchni K. V., Rybachek E. N., Kuznetsov E. V., Kuznetsov A. E. Formation and Selective Etching of the Self-Assembling Hydrophobic Films on the Surface of SiO₂ and Ta₂O₅ 556
 Tarasov S. A., Mikhailov I. I., Stepanov E. M., Vylegzhanin D. V., Gurevich M. O., Kozlovich L. I., Korneyeva A. V., Tadtayev P. O., Solomonov A. V.
 Luminescent Properties of the Structures Containing Arrays of the Colloidal Quantum Dots of CDS, CdSe/ZNS и CdZnSe/ZNS 561
 Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Gorelov D. V., Kazakov Ju. V., Cheremisinov A. A. Variation of the Magnetic Properties of the Permalloy Films 566
 Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A., Lazarenko P. I., Timoshenkov S. P.,
 Babich A. V., Yakubov A. O., Kalugin V. V. Electrophysical Properties of the Thin Films of Phase Change Memory Materials on the Basis of Chalcogenide Semiconductors of Ge—Sb—Te System 574

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

- Kuznetsov E. V., Sivchenko A. S., Kessarinskii L. N. Estimation of Characteristics of Reliability And Radiation Resistance of CMOS IC by Using Test Structures in Wafers 581
 Uvarov I. V., Naumov V. V., Koroleva O. M., Vaganova E. I., Amirov I. I.
 Bistable MEMS switch with the active contact breaking mechanism 586

APPLICATION OF MNST

- Kutsova D. S., Bogatikov E. V., Shebanov A. N., Smirnova K. G., Glushkov G. I.
 Analysis of the Composition of a Complex Gas Mixture by a Sensor Based on Zeolite 591

Нанотехнологии и зондовая микроскопия

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 538.915; 539.196.5

Г. И. Глушков, аспирант, green5708@yandex.ru,

А. В. Тучин, аспирант, 24in@mail.ru,

Л. А. Битюцкая, канд. хим. наук, доцент, me55@phys.vsu.ru,

А. В. Ляминчев, магистр 1 курса, lyamichevartem@mail.ru,

Е. Н. Бормонтов, д-р физ.-мат. наук, зав. каф., профессор, me144@phys.vsu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Воронежский государственный университет", г. Воронеж

УПРАВЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ В ОДНОСТЕННЫХ УЛЬТРАКОРТОКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ (0, 9)

Поступила в редакцию 09.06.2016

Проведено теоретическое исследование размерной и полевой перестройки электронной структуры закрытой ультракороткой углеродной нанотрубки (0, 9) в состояниях с различной спиновой мультиплетностью. Установлена чувствительность смещения Штарка граничных орбиталей к ориентации спина. Обнаружена инверсия спиновой поляризации при критической напряженности внешнего электрического поля.

Ключевые слова: спин, спинtronика, спиновая поляризация, электрическое поле, ультракороткая углеродная нанотрубка

В настоящее время спиновые процессы в низкоразмерных системах привлекают все большее внимание теоретиков и экспериментаторов, что определяется возможновением на наномасштабах магнитного отклика в немагнитных в объеме материалах, возможностью управления электронно-энергетическим спектром, спин-орбитальным взаимодействием [1–3]. Интерес к полупроводниковой спинtronике определяется возможностью создания устройств, сочетающих в себе энергонезависимость запоминающих устройств, малые токи утечки и высокое быстродействие активных элементов [1, 4].

Обнаруженная теоретически спиновая нескомпенсированность в одностенных углеродных нанотрубках, графеновых нанолентах указывает на возможность применения углеродных наноматериалов для разработки элементной базы полупроводниковой спинtronики [4–6]. Z. Bullard et al. [4], применяя метод графов, показали

возможность создания логических спиновых вентилей на основе графеновыхnanoхлопьев с зигзагообразной границей, вырезанных из графеновых нанолент. Логическая функция вентиля программируется формой выреза границы, переключение между логическими состояниями осуществляется воздействием внешнего магнитного или электрического поля. Создание графеновых nanoхлопьев с атомарным контролем границ является сложной и нерешенной на сегодняшний день технологической задачей. В последние годы достигнут существенный прогресс в области синтеза ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (ук-ОНТ) с узким распределением по хиральности и длине [7]. Эти нанотрубки стабильнее графеновых нанолент и nanoхлопьев, поэтому наличие собственной спиновой нескомпенсированности в зигзагообразных uk-ОНТ определяет к ним интерес для разработки элементной базы углеродной спинtronики.

Фундаментальной и практически значимой задачей является не только достижение заметной спиновой поляризации носителей заряда, но и детектирование и управление ее значением немагнитными методами, например внешним электрическим полем [8]. Высокая поляризуемость определяет чувствительность электронной структуры ук-ОУНТ к внешнему электрическому полю вследствие эффекта Штарка [9, 10], что является предпосылкой к управлению спиновым транспортом внешним электрическим полем.

Цель работы — исследование размерно-зависимой и полевой перестройки электронной структуры зигзагообразных ук-ОУНТ (0, 9) D_{3h} - и D_{3d} -симметрии в спин-синглетном и спинтринплетном состояниях.

Методика расчета. Численное моделирование электронной структуры синглетного и триплетного состояний ук-ОУНТ (0, 9) в интервале длин 0,7...3 нм проводили с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) в программном комплексе для решения квантово-химических задач Gaussian09 в Суперкомпьютерном вычислительном центре Воронежского государственного университета. Теорию функционала электронной плотности широко используют для моделирования электронной структуры углеродных наноматериалов, полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [3, 11–13].

При нечетном числе i кольцевых сегментов, образующих остов нанотрубки, ук-ОУНТ (0, 9) имеет D_{3h} -симметрию, при четных i — D_{3d} -симметрию. Исследованы зависимости фундаментальных параметров от длины ук-ОУНТ (0, 9) (зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталами E_{LH} , сродство к электрону EA , работа выхода электронов W , потенциал ионизации IP). Спиновую поляризацию для двух спиновых каналов определяли как разницу плотности электронных состояний электронов со спином "вверх" и "вниз" на соответствующем уровне Ферми.

Результаты и обсуждение. На первом этапе исследована электронная структура основного синглетного состояния ук-ОУНТ (0, 9). Разность индексов хиральности кратна трем, однако вследствие квантово-размерных ограничений и наличия шапок, ук-ОУНТ (0, 9) имеет не-нулевой зазор между граничными орбитальными. В интервале числа сегментов $i = 0 \dots 9$ зазор E_{LH} ук-ОУНТ (0, 9) независимо от типа симметрии монотонно уменьшается с 1,83 до 0,59 эВ. Потенциал ионизации и сродство к электрону монотонно изменяются при наращивании остова нанотрубки. В исследуемом интервале длин потенциал ионизации уменьшается с 7,56 до 5,02 эВ, сродство к электрону увеличивается с 2,68 до 4,10 эВ. Приведенная энергия связи ук-ОУНТ (0, 9) составляет 8,57...8,71 эВ/атом, что указывает на их термодинамическую стабильность [8].

Во внешнем электрическом поле с $E = 0 \dots 0,5$ В/Å индуцированный заряд определяет поляризацию ук-ОУНТ. Дипольный момент изменяется в интервале

0...170 Д (Дебай) при числе сегментов $i = 9$. Высокая поляризуемость ук-ОУНТ (0, 9) определяет чувствительность электронной структуры к внешнему электрическому полю. В сильном электрическом поле расщепление энергетических уровней вследствие эффекта Штарка определяет квадратичное уменьшение зазора между граничными орбиталями.

Значение смещения "вниз" энергии низшей свободной молекулярной орбитали ук-ОУНТ (0, 9) составляет 0,2 и 0,7 эВ в электрическом поле напряженностью 0,2 и 0,5 В/Å. Полевое смещение "вверх" энергии высшей занятой молекулярной орбитали на порядок меньше и не превышает 0,02 эВ. При напряженности поля $E = 0,5$ В/Å значение модуляции зазора между граничными орбиталями составляет 0,57 эВ ук-ОУНТ (0, 9) с числом сегментов $i = 9$. Таким образом, полевое уменьшение зазора между граничными орбиталями пропорционально значению зазора между граничными орбиталями, что согласуется с исследованиями эффекта Штарка в ук-ОУНТ (5, 5) [9].

Существенные изменения электронной структуры ук-ОУНТ (0, 9) происходят при переходе в триплетное состояние, что определяется нескомпенсированностью количества электронов по спину. Это требует исследования спинзависимых фундаментальных параметров двух спиновых каналов. Переход определяет уменьшение зазора между граничными орбиталями E_{LH} на 0,5...0,1 эВ, что указывает на увеличение электропроводности нанотрубок.

Обнаружена чувствительность смещения Штарка граничных орбиталей триплетного состояния ук-ОУНТ (0, 9) к ориентации спинов, что определяет уменьшение энергетического зазора между граничными орбиталями для электронов со спином "вверх" на 0,02...0,1 эВ и небольшое увеличение для электронов со спином "вниз" на ~0,01 эВ при напряженности поля $E = 0,5$ В/Å (рис. 1, а). Противоположная по знаку полевая модуляция зазоров между граничными орбиталями двух спиновых каналов определяет увеличение разности электропроводностей электронов со спинами "вверх" и "вниз".

Установлена монотонная убывающая зависимость спиновой поляризации с 5,9 до 1,3 % при дискретном наращивании остова ук-ОУНТ (0, 9). В сильном электрическом поле качественно зависимость сохраняется, однако имеется ряд особенностей. Обнаружена чувствительность смещения Штарка орбиталей ук-ОУНТ к ориентации спинов, определяющего уменьшение спиновой поляризации электронов со спином "вверх" и увеличение для электронов со спином "вниз". При напряженности поля $E = 0,5$ В/Å достигнуто двукратное увеличение спиновой поляризации электронов со спином "вниз" с максимумом 13,7 %. При критической напряженности поля происходит инверсия зависимости спиновой поляризации от длины ук-ОУНТ (0, 9), таким образом, основным становится канал проводимости для электронов со спином "вниз".

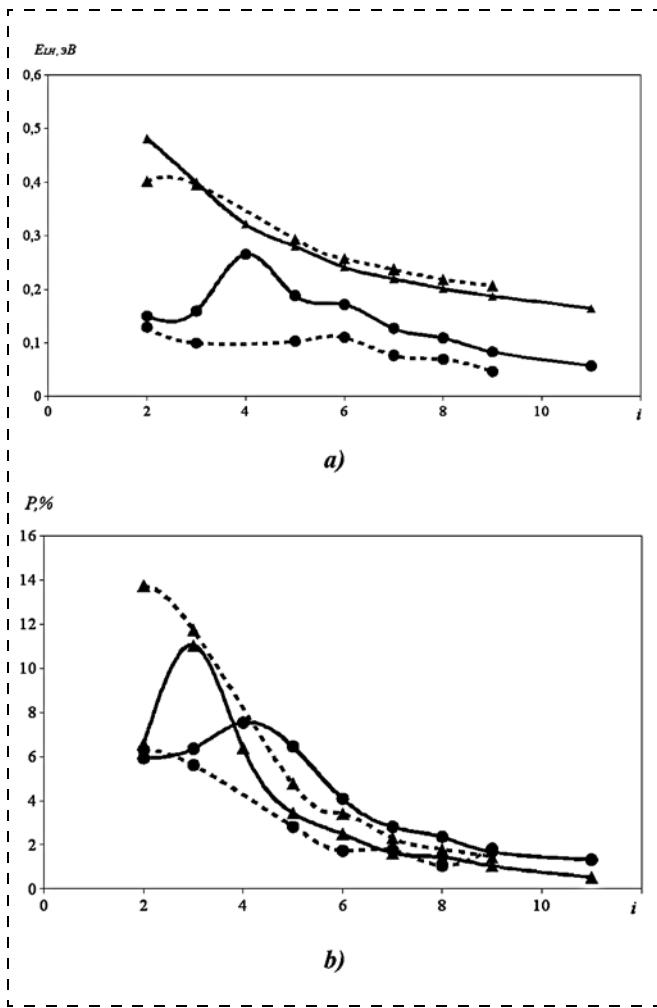


Рис. 1. Энергетический зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями (E_{LH}) (а) и спиновая поляризация (б) для электронов со спинами "вверх" (●) и "вниз" (▲) закрытой ук-ОУНТ (0, 9) в тройном состоянии в отсутствие (сплошная линия) и при напряженности поля $E = 0,5 \text{ В}/\text{\AA}$ (штриховая линия)

Fig. 1. A power gap between the lowest free and the highest occupied molecular orbitals (E_{LH}) (a) and spin polarization (b) for the electrons with the spins "upwards" (●) and "downwards" (▲) of closed us-OCNT (0, 9) in the triplet state in the absence (continuous line) and at the intensity of field $E = 0,5 \text{ V}/\text{\AA}$ (dashed line)

Анализ визуализации электронной плотности в исследованном диапазоне длин показывает, что спиновая электронная плотность (разность плотностей электронов со спинами "вниз" и "вверх") локализована на кольцевых сегментах и шапках нанотрубки. Данный результат находится в согласии с работой [5].

Заключение

С помощью теории функционала электронной плотности исследована размерно-зависимая и полевая перестройка электронной структуры ук-ОУНТ (0, 9) в интервале длин 0,7...3 нм в синглетном и тройном состояниях во внешнем электрическом поле напряженностью

$E = 0 \dots 0,5 \text{ В}/\text{\AA}$. Установлена монотонная убывающая зависимость зазора между граничными орбитальными потенциалами ионизации и спиновой поляризации ук-ОУНТ (0, 9) от длины. Выявлена чувствительность смещения Штарка низшей свободной молекулярной орбиты двух спиновых каналов, определяющая уменьшение спиновой поляризации для электронов со спином "вверх" и увеличение для электронов со спином "вниз". Обнаружена инверсия спиновой поляризации при критической напряженности поля, определяющая смену основного канала проводимости на электроны со спином "вниз".

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-32-00926 мол_а.

Список литературы

- Bhaattacharya S., Akande A., Sanvito S. Spin transport properties of triarylamine-based nanowires // Chemical Communications. 2014. Vol. 50. P. 6626–6629.
- Awschalom D. D., Flatte M. E. Challenges for semiconductor spintronics // Nature Communications. 2007. Vol. 3. P. 153–159.
- Wu J., Hagelberg F. Magnetism in finite-sized single-walled carbon nanotubes of the zigzag type // Physical Review B. 2010. Vol. 81. P. 155407–155415.
- Bullard Z., Girao E., Owens J. et al. Improved All-Carbon Spintronic Device Design // Nature. 2015. Vol. 5. P. 7634–7640.
- Wang J., Jiang W., Wang B. et al. Chirality dependent spin polarization of carbon nanotubes // New J. Phys. 2016. Vol. 18. P. 023029–023036.
- Tuchin A. V., Glushkov G. I., Bityutskaya L. A. Spin properties of the ultra-short capped single-walled carbon nanotubes (0, 9) // J. of Phys.: Conf. Series. 2016. Vol. 690. P. 012026–012031.
- Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O. et al. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes // Nat. Lett., 2014. Vol. 512. P. 64–71.
- Dolui K., Pemmaraju C. D., Sanvito S. Electric field effects on armchair MoS₂ nanoribbons // ACS Nano. 2012. Vol. 6. P. 4823–4834.
- Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Боков А. В., Авдеев Д. В. Особенности электронной структуры ультракороткой углеродной нанотрубки (0, 9) в электрическом поле // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. С. 142–151.
- Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. Модуляция электронной структуры и фундаментальных параметров ограниченной по длине одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) в синглетном и тройном состояниях // Известия вузов. Электроника. 2014. Т. 109. С. 58–62.
- Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. J. Electronic Structures and Energies of [5,5] and [9,0] Single-Walled Carbon Nanotubes // Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 8485–8489.
- Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. Vibrational spectrum and electronic structure of C₆₀-fullerene in an external electric field // Eur. Phys. J. D. 2015. Vol. 69. P. 87–95.
- Buonocore F., Trani F., Ninno D. et al. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes // Nanotech. 2008. Vol. 19. P. 025711–025716.

G. I. Glushkov, Postgraduate Student, green5708@yandex.ru,
A. V. Tuchin, Postgraduate Student, 24in@mail.ru,
L. A. Bityutskaya, Ph. D., Associate Professor, me55@phys.vsu.ru,
A. V. Lyamichev, Student, lyamichevartem@mail.ru,
E. N. Bormontov, D. Sc., Head of Chair, Professor, me144@phys.vsu.ru
Voronezh State University, Voronezh

Control of the Spin Polarization of Electrons by the Electric Field in the Single-Wall Ultra-Short Carbon Nanotubes (0, 9)

The theoretical study was carried out of the size- and field dependent alteration of a capped ultra-short carbon nanotube (0.9) electronic structure in the states with various spin multiplicity. Sensibility of the border orbitals to Stark splitting was discovered, as well as a spin polarization inversion at the critical external field intensity.

Keywords: spin, spintronic, spin polarization, electric field, ultra-short carbon nanotube

The spin processes in the low-dimensional systems draw an increasing attention of the theorists and experimenters, which is determined by a nano-scale occurrence of a magnetic response in the nonmagnetic in volume materials, a possibility to control the electron-energy spectrum, and the spin-orbit interaction [1–3]. The interest to the semi-conductor spintronics is determined by feasibility of development of the devices combining the non-volatility of memories, small leak currents and high speed of the active elements [1, 4].

The discovered theoretically uncompensated spin in the one-wall carbon nanotubes and graphene nanoribbons point to a possibility of application of such materials for development of the element base of the semi-conductor spintronics [4–6]. Bullard et. al. [4], applying the graph method, demonstrated a possibility of creation of the spin logic gates on the basis of the graphene nanoflakes with a zigzag border, cut out of the graphene nanoribbons. The logic function of the gate is programmed by the form of a cut of the border, while switching between the logic states is carried out by the influence of the external magnetic or electric field. Development of the graphene nanoflakes with an atomic control of the borders is a complex and so far unresolved technological problem. An essential progress was achieved in the synthesis of the ultrashort one-wall carbon nanotubes (us-OCNT) with a narrow distribution by chirality and length [7]. These nanotubes are stabler than the graphene nanoribbons and nanoflakes, therefore, the presence of the own uncompensated spin in the zigzag us-OCNT determines the interest to them from the point of view of development of the element base of the carbon spintronics.

A fundamental and practically significant task is achievement of an appreciable spin polarization of the charge carriers and detection and control of its value by nonmagnetic methods, for example, by an external electric field [8]. High polarizability determines sensitivity of the electronic structure of us-OCNT to the external electric field owing to Stark effect [9, 10], which is a precondition for control of the spin transport by the external electric field.

The aim of the work is to study a dimensionally dependant and field reorganization of the electronic structure of the zig-zag-like us-OCNT (0, 9) D_{3h} and D_{3d} symmetry in the spin singlet and triplet states.

Calculation methods. Numerical modeling of the electronic structure of the singlet and triplet states of us-OCNT (0, 9) in the range of lengths 0,7...3 nm was done by means of the electronic density functional theory (DFT) in the program complex of Gaussian09 in the Supercomputer Centre of Voronezh State University. The electronic density functional theory is widely used for modeling of the electronic structure of the carbon nanomaterials. The results agree well with the experimental data [3, 11–13].

In case of an odd number of i ring segments forming the skeleton of a nanotube us-OCNT (0, 9) has D_{3h} symmetry, in case of an even number of i — D_{3d} symmetry. The dependences were investigated of the fundamental parameters on the length of us-OCNT (0, 9) (a gap between the lowest free and the highest occupied molecular orbitals of E_{LH} , affinity to electron EA, work function of electrons W , ionization potential IP). The spin polarization for two spin channels was defined as a difference between the density of the electronic states of the electrons with the spins "upwards" and "downwards" at the corresponding level of Fermi.

Results and discussion. The electronic structure of the basic singlet state of us-OCNT (0, 9) was studied. The difference of the chirality indexes is multiple to three, however, owing to the quantum-dimensional restrictions and presence of caps us-OCNT (0, 9) has a nonzero gap between the boundary orbitals. In the range of the number of segments of $i = 0\dots 9$ the gap of E_{LH} us-OCNT (0, 9) monotonously decreases from 1,83 down to 0,59 eV, irrespective of the symmetry type. The potential of ionization and affinity to the electron are monotonously changed, when the skeleton of the nanotube is grown. In the investigated interval of the lengths the ionization potential decreases from 7,56 down to 5,02 eV, the affinity to the electron increases from 2,68 eV up to 4,10 eV. The resulted bond energy of us-OCNT (0, 9) is 8,57–8,71 eV/atom, which testifies to their thermodynamic stability [8].

In the external electric field with $E = 0\dots 0,5$ V/Å the induced charge determines the polarization of us-OCNT. The dipole moment changes within the range of 0...170 D (debye) at the number of segments $i = 9$. High polarizability of us-OCNT (0,9) determines sensitivity of the electronic structure to the external electric field. In a strong field the splitting of

the power levels, owing to Stark effect, determines the quadratic reduction of the gap between the boundary orbitals.

The value of the downwards displacement of the energy of the lowest free molecular orbital of us-OCNT (0, 9) is 0,2 and 0,7 eV in the field with intensity of 0,2 and 0,5 B/Å. The field energy displacement upwards of the occupied molecular orbital is about 10 times less and does not exceed the level of 0,02 eV. At the field intensity of $E = 0,5$ B/Å the value of modulation of the gap between the boundary orbitals equals to 0,57 eV of us-OCNT (0, 9) with the number of segments $i = 9$. Thus, the field reduction of the gap between the boundary orbitals is proportional to the gap between the boundary orbitals, which agrees with the researches of Stark effect in us-OCNT (5,5 [9].

Changes of the electronic structure of us-OCNT (0, 9) occur during the transition to the triplet state, which is due to the noncompensated by spin electrons. This demands a research of the spin-dependant parameters of the two spin channels. The transition determines a reduction of the gap between the boundary orbitals E_{LH} by 0,5...0,1 eV, which points to an increase of the electroconductivity of the nanotubes.

Sensitivity of displacement of Stark of the boundary orbitals of the triplet states of us-OCNT (0,9) to the orientation of spins was discovered, which determines reduction of the power gap between the boundary orbitals for the electrons with a spin "upwards" by 0,02...0,1 eV and a small increase for the electrons with a spin "downwards" by ~0,01 eV at the intensity of field $E = 0,5$ B/Å (fig. 1, a). The opposite by its sign field modulation of the gaps between the boundary orbitals of two spin channels defines the increase of difference of electroconductivity of the electrons with spins "upwards" and "downwards".

The monotonous decreasing dependency of the spin polarization from 5,9 down to 1,3 % at a discrete growth of the skeleton of us-OCNT (0,9) was discovered. In a strong field the qualitative dependence remains, however, there are some specific features. Sensitivity of Stark displacement of the orbitals of us-OCNT to the spins' orientation, defining a reduction of the spin polarization of the electrons with a spin "upwards" and increase for the electrons with a spin "downwards" was discovered. At the field intensity of $E = 0,5$ B/Å a double increase of the spin polarization of the electrons with a spin "downwards" and maximum of 13,7 % was achieved. At the critical intensity of the field an inversion occurs of the dependence of the spin polarization on the length of us-OCNT (0,9), thus, the channel of conductivity for the electrons with a spin "downwards" becomes the main one.

Analysis of visualization of the electronic density in the investigated range of the lengths shows, that the spin electronic density (the difference between the densities of the electrons with spins "downwards" and "upwards") is localized in the ring segments and caps of the nanotube. The given result agrees with [5].

Conclusion

By means of the theory of the functional of the electronic density the dimensionally-dependant and field reorganization of the electronic structure of us-OCNT (0,9) in the range of

lengths of 0,7...3 nm in the singlet and triplet states in the external electric field with intensity of $E = 0...0,5$ B/Å were investigated. The monotonous decreasing dependence of the gap between the boundary orbitals, potential of ionization and spin polarization of us-OCNT (0, 9) on the length was established. Sensitivity of Stark displacement of the lowest free molecular orbitals of two spin channels defining a reduction of the spin polarization for the electrons with a spin "upwards" and an increase for the electrons with a spin "downwards" was discovered. At a critical intensity of the field the inversion of the spin polarization was found, defining the change of the basic channel of conductivity for the electrons with a spin "downwards".

The work was done with support of RFFI, project № 16-32-00926 mol_a.

References

1. Bhaattacharya S., Akande A., Sanvito S., Spin transport properties of triarylamine-based nanowires, *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, pp. 6626–6629.
2. Awschalom D. D., Flatte M. E., Challenges for semiconductor spintronics, *Nature Communications*, 2007, vol. 3, pp. 153–159.
3. Wu J., Hagelberg F., Magnetism in finite-sized single-walled carbon nanotubes of the zigzag type, *Physical Review B*, 2010, vol. 81, pp. 155407–155415.
4. Bullard Z., Girao E., Owens J. et al., Improved All-Carbon Spintronic Device Design, *Nature*, 2015, vol. 5, pp. 7634–7640.
5. Wang J., Jiang W., Wang B. et al., Chirality dependent spin polarization of carbon nanotubes, *New J. Phys.*, 2016, vol. 18, pp. 023029–023036.
6. Tuchin A. V., Glushkov G. I., Bityutskaya L. A., Spin properties of the ultra-short capped single-walled carbon nanotubes (0, 9), *J. of Phys.: Conf. Series.*, 2016, vol. 690, pp. 012026–012031.
7. Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O. et al., Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes, *Nat. Lett.*, 2014, vol. 512, pp. 64–71.
8. Dolui K., Pemmaraju C. D., Sanvito S., Electric field effects on armchair MoS₂ nanoribbons, *ACS Nano.*, 2012, vol. 6, pp. 4823–4834.
9. Tuchin A. V., Bitjuckaja L. A., Bokov A. V., Avdeev D. V., Osobennosti jekletronnoj struktury ul'trakorotkoj uglerodnoj nanotubki (0, 9) v jekletricheskem pole, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2016, vol. 18, pp. 142–151.
10. Tuchin A. V., Bitjuckaja L. A., Bormontov E. N., Moduljacija jekletronnoj struktury i fundamental'nyh parametrov ogranicennoj po dline odnostennoj uglerodnoj nanotubki (5, 5) v singletnom i tripletom sostojanijah, *Izvestija vuzov. Jekletronika*, 2014, vol. 109, pp. 58–62.
11. Cioslowski J., Ninj R., Moncrief D. J., Electronic Structures and Energetics of [5,5] and [9,0] Single-Walled Carbon Nanotubes, *Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 8485–8489.
12. Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N., Vibrational spectrum and electronic structure of C₆₀-fullerene in an external electric field, *Eur. Phys. J. D.*, 2015, vol. 69, pp. 87–95.
13. Buonocore F., Trani F., Ninno D. et al., Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes, *Nanotech.*, 2008, vol. 19, pp. 025711–025716.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК 51-73/532.542.2/534.29

В. В. Сироткин, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб., e-mail: sirotkin@iptm.ru

Институт проблем технологий микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН ЧЕРЕЗ МИКРОКАНАЛ С ПОРИСТОЙ ПЕРЕГОРОДКОЙ

Поступила в редакцию 09.06.2016

Рассмотрен массоперенос жидкости под действием поверхностных акустических волн через плоский микроканал с пористой перегородкой. Предложены показатели для количественной оценки интенсивности и эффективности массопереноса. Проведено компьютерное исследование влияния на показатели массопереноса размеров канала, характеристик перегородки (ее толщины, пористости и проницаемости), а также значения радиочастотной мощности, подводимой к встречно-штыревому генератору поверхностных акустических волн.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, лаборатория на чипе, микронасосы, течения в микроканалах, пористая среда, поверхностные акустические волны, акустический ветер, уравнения Навье—Стокса, уравнения Бринкмана, метод SIMPLE

Введение

Устройства, основанные на прокачке жидкостей через микроканалы с пористыми перегородками, входят в состав многих "лабораторий на чипе" (*lab-on-a-chip*). Подобные устройства используют при фильтрации, проведении химических реакций, реализации аналитических и диагностических процедур (см., например, [1]). Неотъемлемой частью таких устройств являются микронасосы, конструкция которых должна по возможности отвечать требованиям технологичности, компактности, экономичности, надежности и т.д. Многим из этих требований хорошо соответствуют микронасосы, использующие энергию поверхностных акустических волн (ПАВ), поскольку они просты в изготовлении и не содержат движущихся частей [2]. Кроме того, данные насосы могут встраиваться непосредственно в микроканалы с пористыми перегородками, образуя с ними единую систему. Для успешной разработки и оптимизации таких систем необходима информация о влиянии различных характеристик микроканалов, пористых перегородок и ПАВ на интенсивность и эффективность массопереноса жидкостей. Одним из источников получения этой информации является компьютерное моделирование.

Имеется достаточно большое количество публикаций, которые посвящены как моделированию течения жидкостей через микроканалы с различными пористыми вставками (см., например, [3, 4]), так и компьютерному исследованию разнообразных манипуляций с микро- и нанообъемами жидкостей, проводимых с помощью

ПАВ (см., например, [5, 6]). Однако результаты численного анализа особенностей массопереноса жидкостей под действием ПАВ через микроканалы с пористой перегородкой в литературе до сих пор представлены не были.

Построение модели

В данной работе рассматривается система, которая состоит из двух резервуаров ("исток" и "сток"), соединенных плоским микроканалом с пористой перегородкой на выходном конце (рис. 1). Система размещается на поверхности пьезоэлектрического кристалла, на которой предварительно сформирована встречно-штыревая структура для генерации ПАВ.

Массоперенос в системе обусловлен действием акустического ветра (*acoustic streaming*). После подачи переменного напряжения на встречно-штыревую структуру вдоль границы раздела пьезоэлектрик — жидкость начинает распространяться затухающая волна рэлеевского типа, которая формирует в жидкости неоднородное акустическое поле. Это поле вызывает поступательное движение частиц воды, совпадающее с направлением распространения ПАВ.

Далее предполагается, что в исследуемой системе ПАВ воздействует только на жидкость в канале.

Канал имеет размеры $D_x \times D_y \times D_z$. При этом выполняется соотношение $D_y \gg D_z$, что позволяет ограничиться анализом течения только в плоскости $0XZ$, проходящей через центр канала и перегородки. Система координат выбрана таким образом, что ось X совпадает

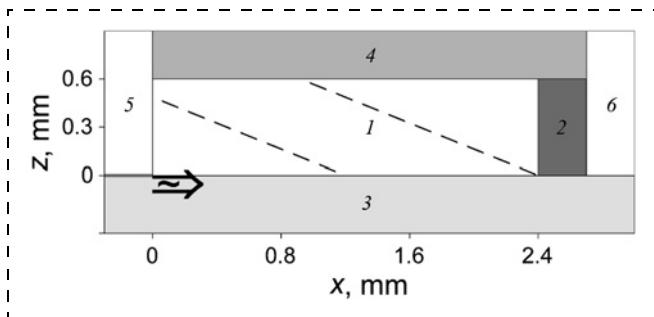


Рис. 1. Схема исследуемой системы: 1 — канал; 2 — пористая перегородка; 3 — пьезоэлектрический кристалл; 4 — верхняя стена канала; 5 и 6 — резервуары "исток" и "сток" соответственно. Стрелкой обозначено направление распространения ПАВ. Штриховые прямые — изолинии для модуля объемной силы со значениями $\max|F|/n$, $n = 10, 100$ (см. дополнительные пояснения в тексте)

Fig. 1. System diagram: 1 — channel; 2 — porous insert; 3 — piezoelectric crystal; 4 — upper wall of the channel; 5 and 6 — "source" and "drain" tanks, respectively. The arrow indicate the direction of SAW propagation. Dashed lines — contour lines for bulk power module with the values $\max|F|/n$, $n = 10, 100$ (explanation in the text)

с направлением распространения ПАВ. Начало системы координат соответствует входному сечению канала. Толщина пористой перегородки равна d .

Для математического описания массопереноса в канале используется система уравнений Навье—Стокса:

$$\rho(\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = \nabla[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T)] + \mathbf{F}, \quad \nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости; μ — ее динамическая вязкость; \mathbf{U} — вектор скорости; p — давление; \mathbf{F} — осредненная по пространству и времени объемная сила, создаваемая в жидкости неоднородным акустическим полем. Согласно приближению, предложенномому в работе [7], компоненты вектора \mathbf{F} могут быть записаны следующим образом:

$$F_x = -\rho k_i(1 + \alpha_i^2)(2\pi Af)^2 \exp[2k_i(x + \alpha_i z)], \quad F_z = \alpha_i F_x,$$

где k_i — мнимая часть волнового числа затухающей ПАВ; α_i — коэффициент затухания; A — амплитуда исходной (незатухающей) ПАВ; f — ее частота.

Течение жидкости в пористой перегородке моделируется с помощью уравнений Бринкмана

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left((\mathbf{U} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{U}}{\varepsilon} \right) = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) \right] - \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{U}, \\ \nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (2)$$

которые содержат те же переменные, что и уравнения Навье—Стокса (1), при этом включают в себя дополнительные параметры ε и κ — пористость и проницаемость материала перегородки соответственно. Далее полагается, что перегородка имеет изотропную проницаемость.

Входными параметрами модели являются размеры канала (D_x и D_z), характеристики пористой перегородки (d , ε и κ), а также подводимая к генератору ПАВ радиочастотная мощность (P_{RF}), значение которой определяет амплитуду A .

Для численного исследования описанной выше модели была создана компьютерная программа, в которой для решения систем уравнений (1) и (2) использовался метод SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) [8].

Результаты моделирования и обсуждение

В данном разделе приведены результаты моделирования, которые получены для системы, заполненной водой. Расчеты выполнены для 128° УХ среза кристалла ниобата лития (LiNbO_3). В этом случае параметры затухающей ПАВ имеют следующие значения: $k_i = -2768 \text{ м}^{-1}$ и $\alpha_i = 2,47$ [9]. При вычислениях частота f полагалась равной 62 МГц. Амплитуду A определяли из эмпирического соотношения $A = aP_{RF} + b$, где $a = 7,5319 \text{ нм/Bt}$, $b = 0,21527 \text{ нм}$ (см. [10]).

Для удобства параметрического исследования модели был выбран *опорный вариант* со следующими значениями параметров:

- длина канала $D_x = 2 \text{ мм}$, глубина канала $D_z = 250 \text{ мкм}$;
- толщина пористой перегородки $d = 100 \text{ мкм}$;
- пористость материала перегородки $\varepsilon = 0,8$;
- проницаемость материала перегородки $\kappa = 10^{-11} \text{ м}^2$;
- радиочастотная мощность, подводимая к генератору ПАВ, $P_{RF} = 1 \text{ мВт}$.

Если при описании какого-либо варианта указаны значения только некоторых параметров модели, то предполагается, что значения остальных параметров соответствуют опорному варианту.

Из данных, представленных на рис. 2, *a*, следует, что в канале вблизи его входного сечения под действием ПАВ устанавливается течение, в котором присутствуют как поток из резервуара в канал (J^+), так и обратный по-

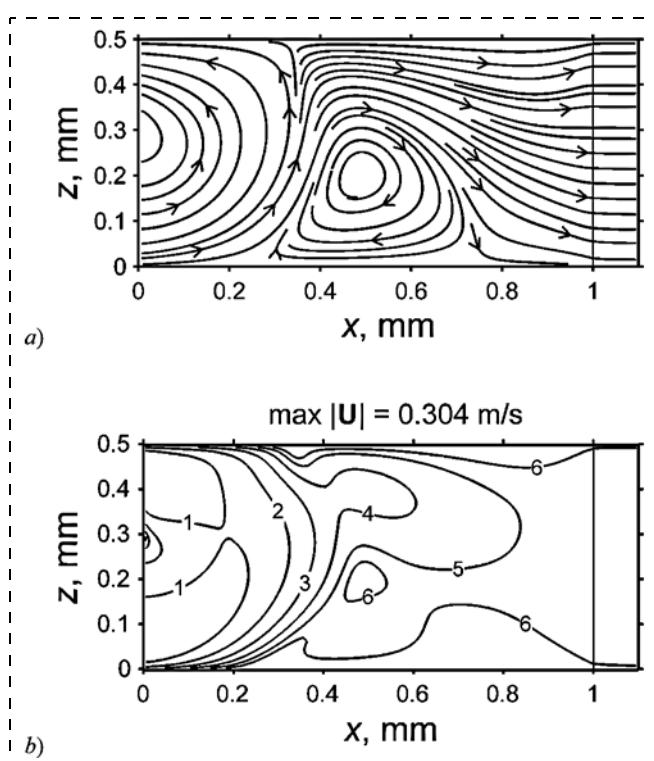


Рис. 2. Результаты моделирования для системы при $D_x = 1 \text{ мм}$ и $D_z = 500 \text{ мкм}$: *a* — линии тока воды; *b* — распределение модуля скорости $|U|$ (изолинии соответствуют значениям: $\max|U|/2^m$, где m — число, помечющее линию)

*Fig. 2. Results of simulation for the system with $D_x = 1 \text{ mm}$ and $D_z = 500 \mu\text{m}$: *a* — water flow line; *b* — distribution of the velocity modulus $|U|$ (contour lines correspond to the values: $\max|U|/2^m$, where m — number, marking a line)*

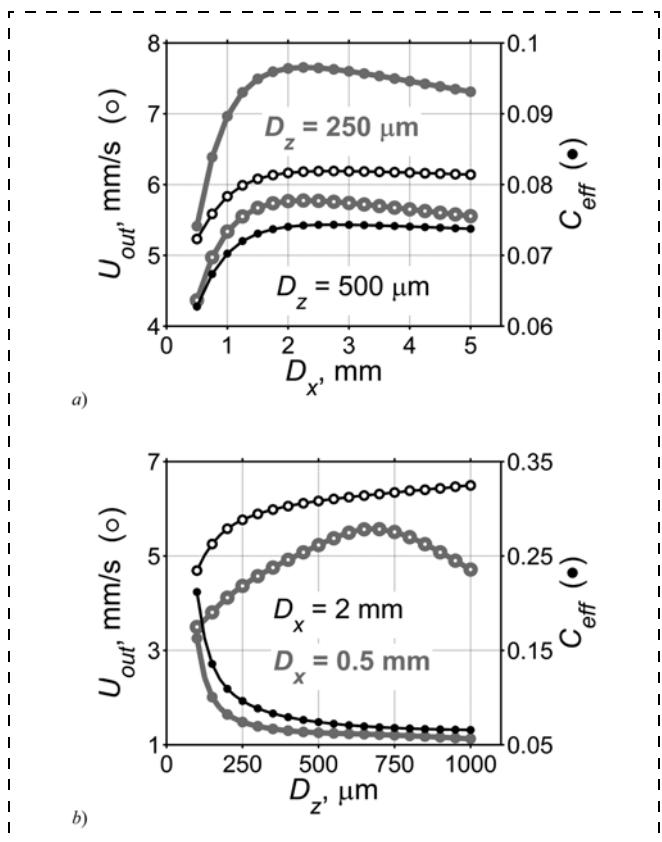


Рис. 3. Зависимость показателей интенсивности и эффективности массопереноса воды от размеров канала

Fig. 3. Dependence of the intensity and efficiency of the mass transfer of water from the channel dimensions

ток (J^-). Распределение скорости на рис. 2, *b*, демонстрирует, что поток на выходе системы, определяемый разностью $J^+ - J^-$, значительно уступает по значению потоку J^+ . Отношение $C_{eff} = (J^+ - J^-)/J^+$ может служить показателем эффективности приложения энергии ПАВ для массопереноса воды через рассматриваемую систему. Для количественной оценки интенсивности массопереноса можно использовать среднюю скорость воды в выходном сечении пористой перегородки (U_{out}).

Важно отметить, что в системе формируется такое распределение давления, у которого изобары в большей части канала параллельны волновым фронтам акустической волны, отходящей от поверхности пьезоэлектрика. При этом точка минимума давления расположена у входа в канал, а точка максимума лежит на верхней стенке канала вблизи перегородки.

На рис. 3 приведены зависимости показателей интенсивности и эффективности массопереноса воды от размеров канала. Из рис. 3, *a* следует, что зависимости C_{eff} и U_{out} от D_x имеют немонотонный характер. Это связано с тем, что при удлинении канала повышению его гидравлического сопротивления противостоит рост количества энергии, получаемой жидкостью от ПАВ (см. распределение $|\mathbf{F}|$ на рис. 1).

При увеличении глубины канала общее гидравлическое сопротивление системы падает, одновременно с этим повышается количество поглощаемой водой акустической энергии, что должно приводить к монотонному росту средней выходной скорости. Такой вид зависи-

мости U_{out} от D_z действительно наблюдается в случае каналов, у которых $D_x \geq D_z$ (рис. 3, *b*). Однако, если глубина канала начинает заметно превышать его длину, то функция $U_{out}(D_z)$ становится убывающей. Объяснение этому можно найти на рис. 4. Представленные графики показывают, что при изменении пропорций канала происходит перестройка структуры течения на выходе системы, приводящая при $D_x < D_z$ к появлению "провала" в центральной части профиля скорости и уменьшению ее среднего значения.

Из рис. 3, *a* и 3, *b* следует, что увеличение глубины канала вызывает резкое понижение C_{eff} . Причиной этого является тот факт, что в рассматриваемой ситуации (при значениях проницаемости около 10^{-11} m^2 и менее) лимитирующим фактором в системе выступает поток через пористую перегородку. Значение этого потока при росте D_z может меняться лишь пропорционально соответственно увеличивающемуся поперечному сечению перегородки. При этом согласно формуле Дарси–Вейсбаха гидравлическое сопротивление канала убывает как $(D_z)^{-2}$. Таким образом, при углублении канала эффективность приложения энергии ПАВ для перекачки воды через систему падает и все большая ее часть расходуется на раскручивание двух вихрей: одного — во входном сечении и другого, расположенного следом, у нижней стенки канала (см. рис. 2, *a*).

Моделирование выявило близкий к гиперболическому спад показателей интенсивности и эффективности массопереноса при увеличении толщины пористой перегородки. Характер полученных зависимостей обусловлен ростом гидравлического сопротивления исследуемой системы при увеличении d .

Рис. 5 демонстрирует рост показателей интенсивности и эффективности массопереноса воды при повышении проницаемости пористой перегородки. Видно, что при малых значениях проницаемости изменение показателей происходит по линейному закону, т.е. течение через перегородку, которое, как уже отмечалось, при этих условиях является лимитирующим фактором, подчиняется закону Дарси. При увеличении к выше указанного уровня наклон кривых на графиках постепенно спадает. При этом значения, к которым стремятся C_{eff} и

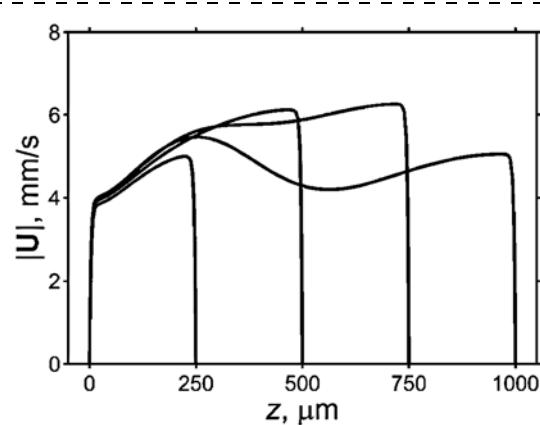


Рис. 4. Распределение модуля скорости $|U|$ в выходном сечении системы при $D_x = 0,5 \text{ мм}$ и четырех разных значениях D_z

Fig. 4. Distribution of the velocity modulus $|U|$ at the outlet section of the system with $D_x = 0,5 \text{ mm}$ and four different values D_z

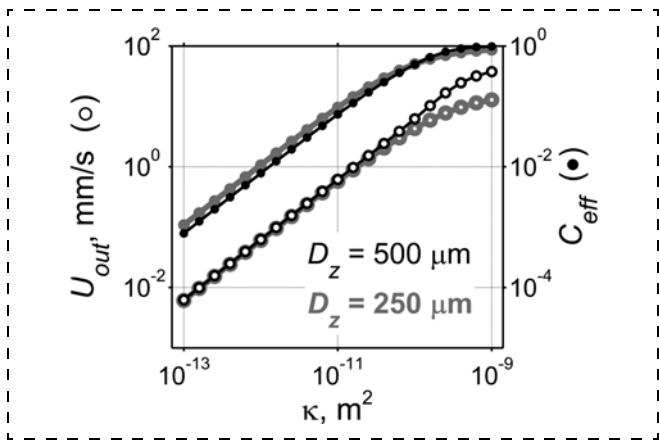


Рис. 5. Зависимость показателей интенсивности и эффективности массопереноса воды от проницаемости пористой перегородки при разных значениях глубины канала

Fig. 5. Dependence of the intensity and efficiency of the mass transfer of water from the porous insert permeability at different depths of the channel

U_{out} , соответствуют показателям массопереноса для каналов без перегородки. В последнем случае параметры течения задаются исключительно размерами канала.

Расчеты показали, что при повышении радиочастотной мощности, подводимой к генератору ПАВ, показатели интенсивности и эффективности массопереноса растут с разной скоростью. Так, у варианта, отличающегося от опорного в 10 раз большим значением P_{RF} , значения C_{eff} и U_{out} увеличиваются в 1,25 и 1,78 раз соответственно.

Заключение

В работе предложены показатели для количественной оценки интенсивности и эффективности массопереноса воды под действием ПАВ через плоский микроканал с пористой перегородкой. Проведено компьютерное исследование влияния на данные показатели размеров канала, характеристик перегородки (ее толщины, пористости и проницаемости), а также значения радиочастотной мощности, подводимой к генератору ПАВ. Полученные данные могут быть использованы при раз-

работке и оптимизации микрофлюидных систем для различных приложений.

Данная работа финансировалась за счет Соглашения с Минобрнауки России № 14.607.21.0047, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60714X0047.

Список литературы

1. Vézquez M., Paull B. Review on recent and advanced applications of monoliths and related porous polymer gels in micro-fluidic devices // *Analytica chimica acta*. 2010. Vol. 668, N. 2. P. 100–113.
2. Luong T.-D., Nguyen N.-T. Surface Acoustic Wave Driven Microfluidics – A Review // *Micro and Nanosystems*. 2010. Vol. 2, N. 3. P. 217–225.
3. Chan E. C., Lien F. S. Permeability effects of turbulent flow through a porous insert in a backward facing step channel // *Transport in Porous Media*. 2005. Vol. 59. P. 47–71.
4. Chen X. B., Sui Y., Lee H. P. et al. Mass transport in a microchannel bioreactor with a porous wall // *Journal of Biomechanical Engineering*. 2010. Vol. 132, N. 6. P. 061001–061001-12.
5. Kuster D. Numerical Simulation of Acoustic Streaming on Surface Acoustic Wave-driven Biochips // *SIAM Journal on Scientific Computing*. 2007. Vol. 29. P. 2352–2380.
6. Antil H., Glowinski R., Hoppe R. H. W. et al. Modeling, simulation, and optimization of surface acoustic wave driven microfluidic biochips // *Journal of Computational Mathematics*. 2010. Vol. 28, N. 2. P. 149–169.
7. Shiokawa S., Matsui Y., Ueda T. Liquid streaming and droplet formation caused by leaky Rayleigh waves // *IEEE International Ultrasonics Symposium*. 1989. Vol. 1. P. 643–646.
8. Patankar S. V., Spalding D. B. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1972. Vol. 15. P. 1787–1806.
9. Sankaranarayanan S. K.R. S., Bhethanabotla R. Numerical analysis of wave generation and propagation in a focused surface acoustic wave device for potential microfluidics applications // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 2009. Vol. 56, N. 3. P. 631–643.
10. Alghane M., Chen B. X., Fu Y. Q. et al. Experimental and numerical investigation of acoustic streaming excited by using a surface acoustic wave device on a 128° YX-LiNbO₃ substrate // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2011. Vol. 21. P. 015005–015005-11.

V. V. Sirotnik, Ph. D., Head of Laboratory, sirotkin@iptm.ru

Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS, Chernogolovka, Russia

Simulation of a Fluid Mass Transfer under the Action of the Surface Acoustic Waves through a Microchannel with a Porous Insert

The topic of the article is computer modeling of a fluid mass transfer under the action of the surface waves through a planar microchannel with a porous insert. The author proposes the model parameters of the channel dimensions, insert behaviors and radio frequency power applied to the surface of the acoustic wave generator (interdigitated transducer). Navier-Stokes equations and Brinkman equation were used to simulate the flow of a fluid through the channel and the insert, respectively. The equations were solved using the implicit finite control volume method. Pressure-velocity coupling was solved with the segregated approaches such as SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations). Indicators for the quantitative evaluation of the mass transfer were proposed. The impact of the model parameters on the indicators was investigated. Those results can find their application in designing of the microfluidic systems.

Keywords: scientific computing, lab-on-a-chip, micropumps, microchannel flows, porous media, surface acoustic waves, acoustic streaming, Navier–Stokes equations, Brinkman equation, the SIMPLE method

Introduction

Devices for liquids pumping through microchannels with porous insert are part of many "labs-on-a-chip". They are used for filtration, chemical reactions, implementation of analytical and diagnostic procedures [1]. An integral part of such devices are micropumps, the design of which must meet the requirements of adaptability, compactness, efficiency, reliability, etc. Many of these requirements are in good agreement with micropumps, using the energy of the surface acoustic waves (SAW), as they are easy to manufacture and contain no moving parts [2]. Furthermore, these pumps may be incorporated directly into the microchannels with porous partition walls, forming a integrated system. The successful development and optimization of such systems need information about the impact of various characteristics of the microchannels, porous walls and surfactants on the intensity and efficiency of the mass transfer of fluids. One of the sources of this information is a computer simulation.

There are quite a number of publications that are devoted to modeling of liquids flow through microchannels with different porous inserts [3, 4] and to computer studies of manipulation with micro- and nanovolume of liquids produced using SAW [5, 6]. However, the results of numerical analysis of the features of mass transfer of fluids under the influence of SAW through the microchannels with a porous insert in the literature were not provided.

Building of Model

In this paper, we consider a system of two tanks ("source" and "drain"), connected by flat microchannel with porous insert at the outlet end (fig. 1). The system is placed on the surface of a piezoelectric crystal, on which the interdigital structure for SAW generation is formed.

Mass transfer is caused by the action of an acoustic streaming. The leaky Rayleigh wave that forms in liquid non-uniform sound field begins to spread after applying an alternating voltage to the interdigital structure along the interface between piezoelectric — liquid. This field causes a translational movement of water particles, which coincides with the direction of SAW propagation. Further, it is contemplated that the SAW in the investigated system affects only on the liquid in the channel.

The channel has $D_x \times D_y \times D_z$ sizes. In this case, the relation $D_y \gg D_z$ is true, which limits the analysis of the flow only by OZ plane passing through the center of the channel and partition. The coordinate system is chosen so that the x -axis coincides with the propagation direction of SAW. The coordinate system corresponds to the input channel of the cross section. The thickness of the porous wall is d .

The mathematical description of mass transfer in a channel uses the system of Navier-Stokes equations

$$\rho(\mathbf{U} \cdot \nabla)\mathbf{U} = \nabla[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{U} + (\nabla\mathbf{U})^T)] + \mathbf{F}, \quad \nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (1)$$

where ρ — density of the liquid; μ — its dynamic viscosity; \mathbf{U} — the velocity vector; p — pressure; \mathbf{F} — the volume force generated in the liquid non-uniform acoustic field averaged

over the space and time. According to the approximation proposed in [7], the components of the vector \mathbf{F} can be written as follows:

$$F_x = -\rho k_i(1 + \alpha_i^2)(2\pi A f)^2 \exp[2k_i(x + \alpha_i z)], \quad F_z = \alpha_i F_x,$$

where k_i — the imaginary part of the wave number of fading SAW; α_i — attenuation coefficient; A — amplitude of the source SAW; f — its frequency.

Fluid flow in porous insert is modeled using Brinkman equations that contain the same variables as the Navier-Stokes equation (1).

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left((\mathbf{U} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{U}}{\varepsilon} \right) = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla\mathbf{U} + (\nabla\mathbf{U})^T) \right] - \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{U}, \\ \nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (2)$$

Thus it includes the additional parameters: ε and κ — porosity and permeability of the partition material, respectively. It is believed that the partition has an isotropic permeability.

The input parameters of the model are: the dimensions of the channel (D_x and D_z), the characteristics of the porous insert (d , ε and κ), the radio frequency power supplied to SAW generator (P_{RF}), which determines the amplitude A .

The computer program for numerical investigation of the described model was created in which the SIMPLE method (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) was used to solve the systems of equations (1) and (2) [8].

Simulation Results and Discussion

This section describes the simulation results for a system filled with water. The calculations were performed for $128^\circ YX$ of the leaky niobate crystal cut (LiNbO_3). In this case, the parameters of the damped SAW have the values: $k_i = 2768 \text{ m}^{-1}$ and $\alpha_i = 2,47$ [9]. During the calculations, the frequency f was assumed to be 62 MHz. The amplitude A was determined from the empirical relationship $A = a P_{RF} + b$, where $a = 7,5319 \text{ nm/W}$, $b = 0,21527 \text{ nm}$ (see [10]).

For convenience of a parametric study of the model, the reference option with the following parameters was selected:

- channel length $D_x = 2 \text{ mm}$, depth $D_z = 250 \mu\text{m}$;
- thickness of the porous wall $d = 100 \mu\text{m}$;
- porosity of the partition material $\varepsilon = 0,8$;
- permeability of partition insert $\kappa = 10^{-11} \text{ m}^2$;
- radio frequency power supplied to SAW generator, $P_{RF} = 1 \text{ mW}$.

If the description of some variant has only certain values of model's parameters, it is assumed that the values of other parameters correspond to the reference variant.

From the information from fig. 2, *a*, it follows that the flow, which is installed in the channel near its inlet section under the action of SAW, has the flow from the tank into the channel (J^+) and the return flow (J^-). The velocity distribution in the fig. 2, *b* shows that the flow at the outlet of the system, determined by the difference $J^+ - J^-$ significantly inferior to the value of the flow J^+ . The relation $C_{eff} = (J^+ - J^-)/J^+$ can serve as an indicator of the effectiveness of application of SAW energy to the mass transfer of water through the system under consideration. For quantify assessment of the mass

transfer rate you can use the average velocity of the water in the outlet section of the porous insert (U_{out}).

Importantly, that the pressure distribution in the system is formed by the way, in which the isobars in most part of the channel are parallel to the wavefronts of the acoustic wave extending from the surface of the piezoelectric. In addition to the above, the minimal pressure point is located at the entrance to the channel, and the maximum — lies on the upper wall of the channel near the insert.

Fig. 3 shows the dependences of the intensity of performance and efficiency of the mass transfer of water from the channel dimensions. From fig. 3, a it follows that the dependences C_{eff} and U_{out} from D_x are nonmonotonic. This is due to the fact that at channel extension, the growth of energy derived by the liquid from SAW opposes to improvement of its hydraulic resistance (see fig. 1).

At increase of the depth of the channel, the total flow resistance of the system falls, at the same time the amount of absorbed acoustic energy of water increases, which should lead to a monotonic increase in the average of an output speed. Such dependence U_{out} from D_z is actually observed in the case of the channels, in which $D_x \geq D_z$ (fig. 3, b). However, if the depth of the channel begins to significantly exceed the length, the function $U_{out}(D_z)$ becomes decreasing. The explanation for this can be found in fig. 4. The graphs show that when the channel changes the proportions, the flow structure in the output of the system changes, resulting at $D_x < D_z$ to the emergence of "failure" in the central part of the profile of velocity and decrease in its average value.

Figs. 3, a and 3, b show that the increase in the depth of the channel causes a sharp drop in C_{eff} . The reason for this is that in this situation (at permeability of about 10^{-11} m^2 and less), the flow through the porous insert acts as the limiting factor in the system. The value of this stream with growth of D_z can vary only in proportion respectively to increasing cross section of the partition. According to the Darcy—Weisbach formula, the hydraulic channel resistance decreases as $(D_z)^{-2}$. Thus, with the channel deepening, the SAW energy efficiency application for pumping water through the system drops, and all its major part is spent for unwinding of two vortices: the first, in the inlet section and the second, located near the lower channel's wall (fig. 2, a).

The modeling has showed the decline of intensity rates and mass transfer efficiency by increasing the thickness of the porous insert close to hyperbolic. The nature of dependencies is caused by the increase of the hydraulic resistance of the studied system with increasing d .

Fig. 5 shows the increase in the intensity and efficiency of the mass transfer of water by increasing of the permeability of the porous partition. It can be seen that at low permeability, the change of parameters occurs in a linear law, i.e., the flow through the partition, which under these conditions is a limiting factor, obeys to Darcy's law. An increase of κ above this level, the slope of the curves in the plots gradually decreases. At this, the values to which C_{eff} and U_{out} tend, consistent for the mass transfer performance for the channels without a partition. In the latter case, the flow parameters are only given by the size of a channel.

The calculations have shown that an increase in RF power applied to the SAW generator, the mass transfer rate and efficiency indicators grow at different rates. So, at a variant which differs from the reference one by 10 times of the P_{RF} value, C_{eff} and U_{out} increase by 1,25 and 1,78 times, respectively.

Conclusion

In this paper we propose indicators to measure the intensity and efficiency of the mass transfer of water under the action of SAW through a flat microchannel with porous insert. A computer study of affection of the channel dimensions, partition characteristics (thickness, porosity and permeability), and RF power applied to the SAW generator were made. The obtained data can be used in designing and optimizing of microfluidic systems for various applications.

Implementation of this work was funded by the Agreement with the Ministry of Education and Science of the Russian Federation № 14.607.21.0047, the unique identifier PNI RFMEFI60714X0047.

References

1. Vázquez M., Paull B., Review on recent and advanced applications of monoliths and related porous polymer gels in microfluidic devices, *Analytica chimica acta*, 2010, vol. 668, no. 2, pp. 100–113.
2. Luong T.-D., Nguyen N.-T., Surface Acoustic Wave Driven Microfluidics — A Review, *Micro and Nanosystems*, 2010, vol. 2, no. 3, pp. 217–225.
3. Chan E. C., Lien F. S., Permeability effects of turbulent flow through a porous insert in a backward facing step channel, *Transport in Porous Media*, 2005, vol. 59, pp. 47–71.
4. Chen X. B., Sui Y., Lee H. P. et al., Mass transport in a microchannel bioreactor with a porous wall, *Journal of Biomechanical Engineering*, 2010, vol. 132, no. 6, pp. 061001–061001-12.
5. Kuster D., Numerical Simulation of Acoustic Streaming on Surface Acoustic Wave-driven Biochips, *SIAM Journal on Scientific Computing*, 2007, vol. 29, pp. 2352–2380.
6. Antil H., Glowinski R., Hoppe R. H. W. et al., Modeling, simulation, and optimization of surface acoustic wave driven microfluidic biochips, *Journal of Computational Mathematics*, 2010, vol. 28, no. 2, pp. 149–169.
7. Shiokawa S., Matsui Y., Ueda T., Liquid streaming and droplet formation caused by leaky Rayleigh waves, *IEEE International Ultrasonics Symposium*, 1989, vol. 1, pp. 643–646.
8. Patankar S. V., Spalding D. B., A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1972, vol. 15, pp. 1787–1806.
9. Sankaranarayanan S. K. R. S., Bhethanabotla R., Numerical analysis of wave generation and propagation in a focused surface acoustic wave device for potential microfluidics applications, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 2009, vol. 56, no. 3, pp. 631–643.
10. Alghane M., Chen B. X., Fu Y. Q. et al., Experimental and numerical investigation of acoustic streaming excited by using a surface acoustic wave device on a 128° YX-LiNbO₃ substrate, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2011, vol. 21, pp. 015005–015005-11.

А. В. Суханов, инженер-конструктор, e-mail: a.suhanov@tcen.ru,
А. В. Иванов, инженер, e-mail: bargust6571@gmail.com
НПК "Технологический Центр", г. Зеленоград

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОХАРВЕСТЕРА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИНИАТЮРНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ СЕНСОРНОГО УЗЛА

Поступила в редакцию 09.06.2016

Все чаще для питания современной электроники используют маломощные источники альтернативной энергии. В работе рассматривается концепция построения автономного беспроводного сенсорного узла с источником питания на основе энергохарвестера и с накопителями энергии на основе сверхъемких тонкопленочных конденсаторных ячеек. Приведены результаты исследований плотности мощности радиоизлучения в разном диапазоне частот. Описано конструктивно-технологическое решение создания отладочной платы источника питания с радиочастотным энергохарвестером. Представлено разработанное специализированное программное обеспечение для проверки характеристик радиохарвестера во временной области.

Ключевые слова: сенсорный узел, источник питания, радиохарвестер, энергохарвестер, мониторинг, альтернативные источники энергии, RF-DC-преобразователь, ионистор

Одна из наиболее перспективных технологий заключается в использовании энергии окружающего радиоизлучения. В качестве нестабильного источника энергии для построения источника питания [1] миниатюрного беспроводного сенсорного узла (БСУ) можно использовать радиочастотный энергохарвестер. Главная особенность радиочастотного энергохарвестера — это его эффективность, которая зависит от наличия соответствующей инфраструктуры. Согласно проведенному исследованию [2] наиболее перспективными для систем сбора энергии оказываются диапазоны сотовой связи 880...960 МГц (GSM900) и 1710...1880 МГц (GSM1800). Исследования проводили в диапазоне частот 0,3...3 ГГц, в который входят основные источники [3] излучения: цифровое телевидение, сотовая связь GSM900/GSM1800, Wi-Fi, 3G. Результаты исследования (см. таблицу и рис. 1) позволяют сделать несколько важных выводов. Результаты исследования радиоизлучения в Лондоне доказывают возможность использования радиохарвестеров при построении источника питания для различных БСУ.

Структура автономного БСУ с источником питания, в состав которого входит приемник с RF-DC-преобразователем, представлена на рис. 2. БСУ состоит из малопотребляющего 32-разрядного микропроцессора с АЦП, приемопередатчика стандарта IEEE 802.15.4 Zigbee 2,4 ГГц, накопителя энергии — ионистора с малыми токами утечки, малопотребляющими сенсорными элементами, RF-DC-преобразователя, специализированной антенны приема беспроводной энергии и коммуникационной антенны. Внутренняя структура радиочастотного энергохарвестера представляет собой RF-DC-преобразователь, повышающий преобразователь напряжения и контроллер напряжения.

Для оценки возможности использования радиочастотного энергохарвестера в источнике питания для БСУ была разработана отладочная плата (рис. 3, см. четвертую сторону обложки). Отладочная плата позволяет работать с различными специализированными антеннами приема беспроводной энергии, разными накопителями энергии (Li-ion аккумуляторами и ионисторами), а так-

же задавать контрольные сигналы и измерять мощность в режиме реального времени. На отладочной плате используется несколько специальных внешних запасающих конденсаторов, которые определяют значение накапливаемой энергии V_{CAP} . Каждый внешний запасаю-

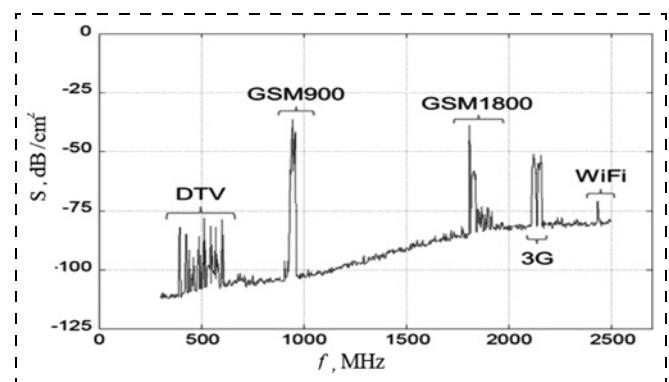


Рис. 1. Плотность мощности радиоизлучения
Fig. 1. Power density of the radio emission

Результаты исследования мощности радиоизлучения
Results of the research of the radio emission power

Источник <i>Source</i>	Диапазон частот, МГц <i>Range of frequencies, MHz</i>	Средняя плотность мощности, нВт/см ² <i>Average power density, nW/cm²</i>	Максималь- ная плотность мощности, нВт/см ² <i>Maximal power density, nW/cm²</i>
Цифровое телевидение <i>Digital TV</i>	470..610	0,89	460
GSM900 (MTx)	880..915	0,45	39
GSM900 (BTx)	925..960	36	1930
GSM1800 (MTx)	1710..1785	0,5	20
GSM1800 (BTx)	1805..1880	84	6390
3G (MTx)	1920..1980	0,46	66
3G (BTx)	2110..2170	12	240
Wi-Fi	2400..2500	0,18	6

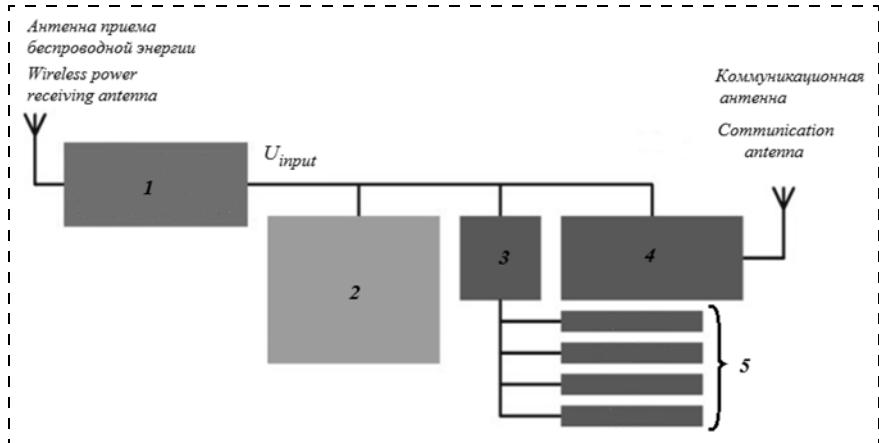


Рис. 2. Структура автономного БСУ с источником питания с радиохарвестером:
 1 — приемник с RF-DC-преобразователем; 2 — накопитель энергии (аккумулятор, ионистор); 3 — микроконтроллер; 4 — радиопередатчик; 5 — датчики 1- N

Fig. 2. Structure of an autonomous WSN with the radio-harvester power supply: 1 — receiver with an RF-DC converter; 2 — energy storage system (accumulator, ionister); 3 — microcontroller; 4 — radio transmitter; 5 — 1- N sensors

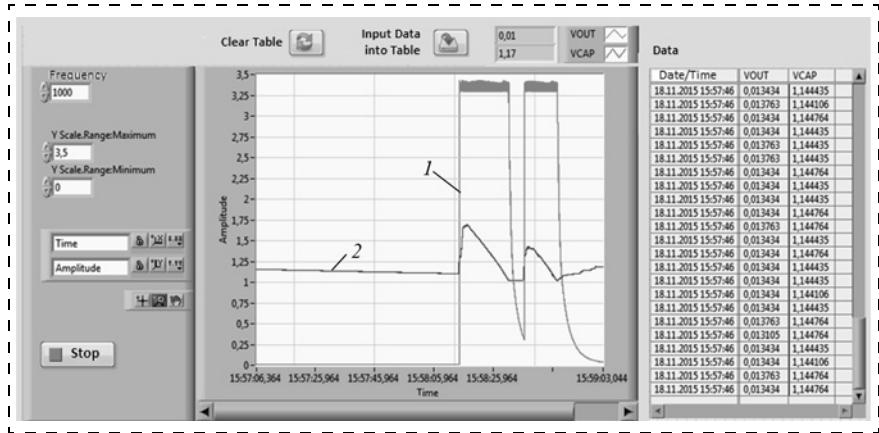


Рис. 5. Исследование радиохарвестера во временной области, расстояние 10 м от источника излучения 3 Вт

Fig. 5. Research of the radio-harvester in the time domain at the distance of 10 m from a radio emission source of 3 W

щий конденсатор имеет очень малые токи утечки — это LOW ESR/полимерный tantalовый конденсатор и ионистор. Значение емкости запасающего конденсатора определяет время включения (во время достижения V_{MAX}) и выключения энергохарвестера (во время достижения V_{MIN}). Таким образом, конденсатор с меньшей емкостью зарядится быстрее и позволит раньше получить выходное напряжение питания. Однако время его разряда также меньше, а значит, меньше и время доступности напряжения питания на выходе.

При проведении лабораторных испытаний макета отладочной платы были использованы две специализированные антенны с рабочим диапазоном, настроенным на 902...928 МГц. Характеристики специализированных антенн приема беспроводной энергии и их общий вид представлены на рис. 4 (см. четвертую сторону обложки). Для исследования характеристик RF-DC-превращателя были использованы внешние антенны с SMA-разъемом сопротивлением 50 Ом, сделанные на стеклотекстолите FR4 и настроенные на работу в диапазоне 902...928 МГц.

Для проведения лабораторных испытаний было создано специальное программное обеспечение (ПО) для проверки характеристик радиохарвестера во временной области. ПО написано на языке высокого уровня C++ и работает через USB с платой сбора данных ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов. Интерфейс ПО во время лабораторных испытаний представлен на рис. 5, график 1 — выходное напряжение, кривая 2 — напряжение на накапливающем конденсаторе.

Как видно из результатов исследования, выходное напряжение зависит от доступной мощности излучателя, которая, в свою очередь, зависит от расстояния до источника излучения. Время, при котором RF-DC-преобразователь позволяет получить на выходе 3,3 В напряжения, напрямую зависит от емкости и токов утечки накапливающего элемента — конденсатора и ионистора.

Согласно практическим исследованиям использование фонового радиоизлучения для питания электронных устройств мало зависит от погодных условий и идеально подходит для построения самоорганизующихся беспроводных сетей.

Лабораторные испытания макета отладочной платы радиочастотного энергохарвестера показали пиковую эффективность модулей 60–70 % на частоте 915 МГц. Максимальный выходной ток от радиохарвестеров — 50 мА, что доказывает возможность использования радиочастотного энергохарвестера для создания источника питания БСУ.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.577.21.0134, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0134) с использованием оборудования ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр".

Список литературы

1. **Sukhanov A. V., Artemova A. I., Ivanov A. V.** Development of hybrid power supply for wireless sensor node using alternative energy sources // Research Journal of Applied Sciences. 2015. Vol. 10 (11). P. 719–724.
 2. **Pinuela M., Yates D., Lucyszyn S., Mitcheson P.** Current state of research at imperial college london in rf harvesting and inductive power transfer // Proceedings of PowerMEMS. 2012. P. 41–44.
 3. **Sample P., Meyer D. A., Smith J. R.** Analysis, Experimental Results, and Range Adaptation of Magnetically Coupled Resonators for Wireless Power Transfer // IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2011. Vol. 58, N. 2. P. 544–554.

Use of a Radio-Harvester for Development of a Miniature Power Source for a Sensor Node

Nowadays, the low-power alternative energy sources are more and more frequently used in modern electronics. One of the most promising technologies is the use of the ambient energy of the radio emission. Currently, a radio frequency energy-harvester can be used as an unstable energy source in the design of the power supply for a miniature wireless sensor node. The main feature of the radio frequency energy-harvester is its effectiveness, which depends on the availability of the appropriate infrastructure. The paper deals with the concept of designing of an autonomous wireless sensor node with the power source based on the energy harvester and with the energy storage unit based on the ultra-thin-film capacitor cells. The results of the investigation of the power density of the radio emission at different frequencies are presented. The design and technological solutions for development of a debug board of the power supply with RF energy-harvester are described. The special software developed for testing of the radio-harvester characteristics in the time domain is also presented in the report.

Keywords: sensor node, power source, radio-harvester, energy-harvester, monitoring, alternative power sources, RF-DC converter

One of the promising technologies consists in the use of the energy of the surrounding radio emission. As an unstable energy source for designing of the power supply [1] for a tiny wireless sensor node (WSN) we can use a radio-frequency energy-harvester. The main feature the radio-frequency energy-harvester is its efficiency, which depends on the availability of the corresponding infrastructure. According to the research [2] the most promising for the systems of gathering of energy appear the ranges of the cellular communication of 880...960 MHz (GSM900) and 1710...1880 MHz (GSM1800). The research was done in the range of frequencies of 0,3...3 GHz, which includes the following basic sources [3] of radio emission: digital TV, cellular communication GSM900/GSM1800, Wi-Fi, 3G. The results of the research (table, fig. 1) allow us to make several important conclusions. The results of the research of the radio emission in London prove feasibility of use of the radio-harvesters for designing of the power supply for various WSN.

The structure of an autonomous WSN with the power supply, the composition of which includes a receiver with RF-DC converter, is presented in fig. 2. WSN consists of a low-power 32-bit microprocessor with ADC, the transceiver of IEEE 802.15.4 Zigbee 2.4 GHz standard, energy storage system — ionistor with small leak currents, low-power sensor elements, an RF-DC converter, a special aerial for reception of the wireless energy and a communication aerial. The internal structure of the radio-frequency energy-harvester includes an RF-DC converter, a rising voltage converter and a voltage controller.

A debug board was developed for estimation of the possibility of use of a radio-frequency energy-harvester in a power supply for WSN (fig. 3, see the 4-th side of cover). It allows to work with various special aerials for reception of the wireless energy, with different energy storage systems — Li-ion accumulators and ionistors, and also to set the control signals and to measure power in real time. The debug board employs several special external accumulation capacitors, which define the value of the accumulated energy V_{CAP} . Each external capacitor has very small leak currents — LOW ESR/polymeric tantalum capacitor and ionistor. The value of the capacity of the storing capacitor defines the turn-on time (during achievement of V_{MAX}) and turn-off time of the energy-harvester (during achievement of V_{MIN}). Thus, the capacitor with a smaller capacity will be charged faster and will allow us to receive the output voltage earlier. However, the time of its discharge is also smaller, and that means, the time of availability of the output supply voltage will also be less.

During the laboratory tests of the debug board two special aerials were used with the working range tuned to 902...928 MHz. The characteristics of the special aerials for re-

ception of the wireless energy and their general view are presented in fig. 4 (see the 4-th side of cover). For research of the characteristics of the RF-DC converter the external aerials were used with SMA connector, resistance of $50\ \Omega$ on FR4 glass-cloth laminate, tuned to work within the range of 902...928 MHz.

Special software was developed for the laboratory research, for checking of the characteristics of the radio-harvester in the time domain. The software is written in language C++ and it works through USB with a board for gathering of the input/output data of the analogue and digital signals. The interface of the software, used in the laboratory research, is presented in fig. 5, the red diagram is the output voltage, the blue diagram is the voltage on the accumulation capacitor.

As one can see from the research, the output voltage depends on the available capacity of the radiator, which, in turn, depends on the radio emission source. The time, during which the RF-DC converter allows to obtain 3,3 V voltage at the output, directly depends on the capacity and leak currents of the accumulation element — capacitor and ionistor.

According to the research, the use of the background radio emission for a power supply of the electronic devices does not depend much on the weather conditions and is an ideal version for construction of the self-organizing wireless networks.

The laboratory research of the debug board of the radio-frequency energy-harvester demonstrated the peak efficiency of the modules of 60—70 % on the frequency of 915 MHz. The maximal output current from the radio-harvesters was 50 mA, which proved a possibility of the use of a radio-frequency energy-harvester for development of a WSN power supply.

The works were done with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia (Agreement № 14.577.21.0134, unique identifier of the applied scientific research RFMEFI57714X0134) with the use of equipment of TsKP Functional Control and Diagnostics of the Micro- and Nano-system Technologies on the basis of NPK Technological Center.

References

1. **Sukhanov A. V., Artemova A. I., Ivanov A. V.** Development of hybrid power supply for wireless sensor node using alternative energy sources, *Research Journal of Applied Sciences*, 2015, vol. 10 (11), pp. 719—724.
2. **Pinuela M., Yates D., Lucyszyn S., Mitcheson P.** Current state of research at imperial college london in rf harvesting and inductive power transfer, *Proceedings of PowerMEMS*, 2012, pp. 41—44.
3. **Sample P., Meyer D. A., Smith J. R.** Analysis, Experimental Results, and Range Adaptation of Magnetically Coupled Resonators for Wireless Power Transfer, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2011, vol. 58, no. 2, pp. 544—554.

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

УДК 621.315.592

А. М. Исмаилов¹, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: egdada@mail.ru,

А. А. Степуренко², канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: stepurenko-a@yandex.ru,

И. М. Шапиев¹, науч. сотр., e-mail: s-deybuk@mail.ru, А. Э. Гумметов², науч. сотр.,

e-mail: adil_gummetov@mail.ru, И. Ш. Алиев¹, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: isa-1947@mail.ru

¹ Дагестанский государственный университет, г. Махачкала,

² Институт физики ДНЦ РАН, г. Махачкала

ДИНАМИЧЕСКИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСКЕРОВ ТЕЛЛУРА

Поступила в редакцию 09.06.2016

Получены вискеры (нитевидные кристаллы) теллура из газовой фазы методом термохимической активации. Исследованы импульсные вольт-амперные характеристики (ВАХ) вискеров теллура с использованием импульсов электрического поля треугольной формы длительностью 10 мкс. Измерения проводили при температуре жидкого азота ($T = 77$ К). На ВАХ появляется резкий излом при значении электрического поля, превышающем пороговое значение, соответствующее генерации фононов в кристаллическом теллуре, т.е. в исследуемом вискере осуществляется акустоэлектронное взаимодействие в сильных электрических полях. Одиночные вискеры теллура могут быть использованы для изготовления элементов приборных структур акустоэлектроники, акустооптики, а также при создании микроэлектромеханических систем (МЭМС).

Ключевые слова: вискеры теллура, динамические вольт-амперные характеристики, кристаллизация, акустоэлектронное взаимодействие

Неослабевающий интерес к вискерам (нитевидным кристаллам) различных веществ вызван тем, что они обладают рядом уникальных свойств, отсутствующих в объемных монокристаллах и пленках. Это породило надежды на широкое применение вискеров в измерительных устройствах и технических приложениях. Имеются сообщения об экспериментальных образцах приборных структур, выполненных на отдельных вискерах [1].

Теллур относится к узкоzonным полупроводниковым материалам (ширина запрещенной зоны $\sim 0,34$ эВ), прозрачен в инфракрасной области 4...20 мкм, демонстрирует сильную нелинейность оптических свойств. Сочетание пьезоэлектрических свойств с чрезвычайно большим значением коэффициента акустооптического качества ($M > 500 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{г}$) делает его перспективным материалом для создания акустооптических устройств (дефлекторы, фильтры), работающих в дальнем инфракрасном диапазоне. Изучение механизмов роста, исследование свойств и вопросы практического применения вискеров теллура в настоящее время находятся в центре внимания исследовательских групп различных стран: Китая, Индии, Кореи, США и др.

В настоящей работе приведены результаты синтеза вискеров теллура и измерений электрофизических параметров.

Ранее мы сообщали о получении эпитаксиальных пленок теллура методом термохимической активации [2]. Главной особенностью метода является обеспечение атомарного состава газовой фазы теллура за счет использования водорода в системе для термохимической активации процесса. Дальнейшее исследование показало, что метод обладает возможностями регулирования пересыщения в широких пределах за счет изменения технологических параметров роста (давление водорода в системе, температуры зоны тигля T_2 и подложки T_1 , перепад температур между зонами $\Delta T = T_2 - T_1$).

На рис. 1, а представлена морфология поверхности осадка теллура на подложке из слюды. Поверхность состоит из хорошо ограненных микрокристалликов. Такой габитус микрокристалликов свидетельствует о протекании процессов кристаллообразования в равновесных условиях в системе "кристалл — пар". Как известно, равновесная форма кристалла соответствует его кристаллической структуре [3]. Согласно правилу Кюри — Вульфа наиболее развитыми на поверхности кристалла будут

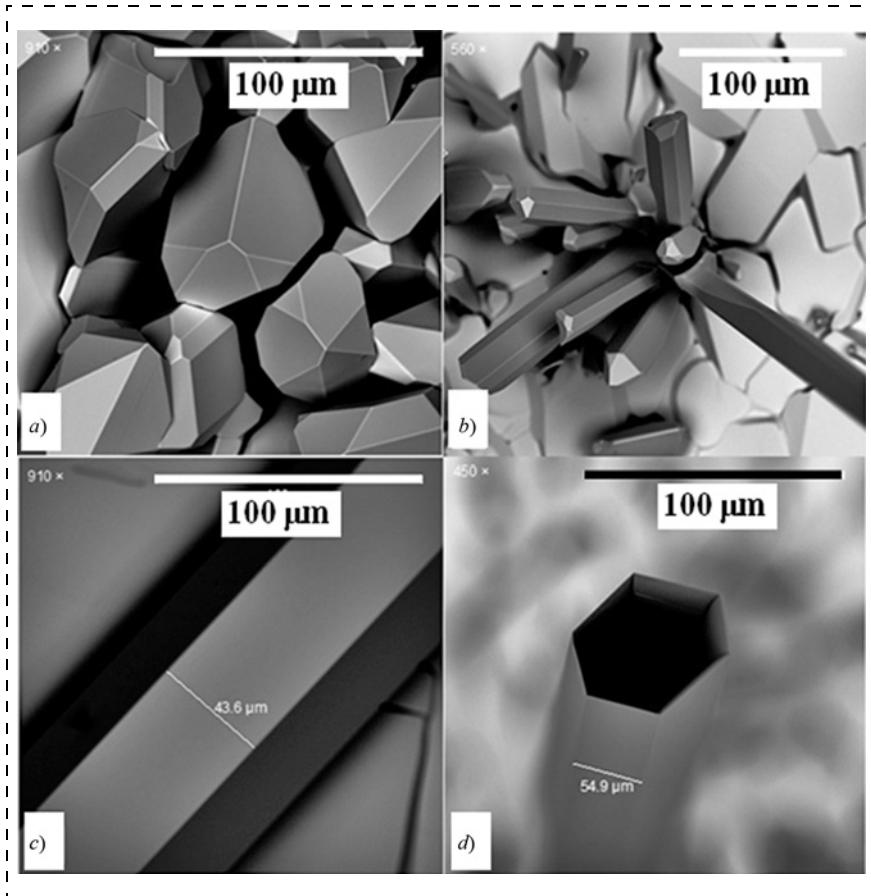


Рис. 1. Морфология поверхности слоя теллура на подложке из слюды (а), зарождение вискеров (б), шестигранная форма вискеров; с — боковая поверхность, д — конец полого вискера

Fig. 1. Morphology of the surface of a tellurium layer on a mica substrate (a), origination of the whiskers (b), hexahedral form of the whiskers; c — lateral surface, d — end of a hollow whisker

грани с наименьшими скоростями роста, т.е. огранка кристалла определяется медленно растущими гранями (с минимальными индексами Миллера (hkl)).

Относительная легкость в управлении параметрами кристаллизации позволила выбрать оптимальные технологические режимы роста вискеров теллура (рис. 1, б). Вульф также показал, что равновесная форма связана со свободной энергией граней, и предположил, что грани кристалла будут расти со скоростями, пропорциональными их поверхностным энергиям [3]. Из кристаллохимической особенности структуры теллура следует, что силы связи вдоль оси *c* и, следовательно, свободная энергия базисной плоскости (001) в несколько раз больше, чем соответствующие значения для призматических поверхностей {100}. Такое различие в свободной поверхностной энергии между базисной и призматической плоскостями приводит к росту кристалла в форме протяженных вдоль оси *c* гексагональных призм — нитевидных кристаллов (вискеров) [4] (рис. 1, б, с). Характерные размеры вискеров: диаметр — 1...100 мкм, длина — 10 мкм...1 см (!). Скорость роста вискеров Тe доходит до 200 мкм/мин. Подбором технологических условий можно также обеспечить рост полых вискеров (рис. 1, д).

Ковалентная связь между атомами вдоль цепочек, уложенных в гексагон, существенно сильнее Ван-дер-Ваальсовской связи между атомами цепочки. Это раз-

личие во взаимодействии атомов внутри и между цепочками в кристаллической структуре теллура является причиной сильной анизотропии оптических и акустических свойств его монокристаллов. Теллур обладает довольно большим значением константы электромеханической связи ($k^2 = 0,31$), большой анизотропией упругих и пьезоэлектрических свойств и сравнительно высоким значением подвижности носителей заряда ($\mu < 7000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) [5—7]. Как показано в работах [8, 9], в теллуре, как и в пьезополупроводниках, наблюдается эффект генерации акустических волн при приложении к образцу сильного электрического поля. Генерация начинается при скоростях дрейфа носителей заряда, несколько превосходящих скорость поперечных волн. Появляется резкий излом на динамической вольт-амперной характеристике (ВАХ) при значениях электрического поля, превышающих пороговое значение, соответствующее генерации фононов в образце. Условие генерации фононов

$$v_{\text{др}} = \mu E_{\text{пор}} = v_{\text{зв}},$$

откуда

$$\mu = \frac{v_{\text{зв}}}{E_{\text{пор}}} = \frac{v_{\text{зв}} l}{V_{\text{пор}}}, \quad (1)$$

где $v_{\text{др}}$ — дрейфовая скорость носителей заряда; μ — подвижность носителей заряда; $v_{\text{зв}}$ — скорость поперечных акустических волн; $V_{\text{пор}}$ — напряжение электрического поля, при котором начинается генерация фононов; l — длина образца.

Излом ВАХ обусловлен акустоэлектрическим током, возникающим от звуковых волн, которые генерируют дрейфующие носители.

Представленная осведомленность относительно электрофизических и упругих свойств монокристаллов теллура может оказаться необходимым заделом при тестировании результатов экспериментальных исследований вискеров теллура, полученных новым методом осаждения теллура из газовой фазы [2].

Были проведены экспериментальные исследования поведения тока в висцере теллура при приложении к нему сильного (греющего) электрического поля, т.е. импульса электрического поля такой длительности, при которой температура кристалла существенно не менялась, а носители заряда приобретали энергию (скорость) необходимой величины. Размеры висцера составляли: длина $l = 0,25$ см, диаметр $d = 60$ мкм ($S = 28,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$). В целях получения динамических вольт-амперных характеристик использовались импульсы электрического поля, прикладываемые к образцу треугольной формы длительностью до 20 мкс.

На рис. 2 представлена схема установки для снятия импульсной и динамической вольт-амперной характе-

ристики. Здесь PG — генератор импульсов электрического напряжения V прямоугольной и треугольной форм, подаваемых на образец S и токовое сопротивление R_I . Напряжение V и V_I с токового сопротивления через аналогово-цифровой преобразователь (ADC) подается на компьютер, где сохраняются и обрабатываются данные измерений. В результате получаем необходимые графики и числовые значения электрических параметров образца. Измерения проводились при температуре жидкого азота ($T = 77$ К).

На рис. 3, *a* приведена временная реализация напряжения электрического поля (импульса), прикладываемого к линейному элементу (резистору) и вискеру теллура, а также динамические ВАХ линейного элемента и вискера соответственно (рис. 3, *b*, *c*). Видно, что после некоторого порогового напряжения ВАХ вискера становится нелинейной. Подобные ВАХ характерны для объемных образцов монокристаллов теллура.

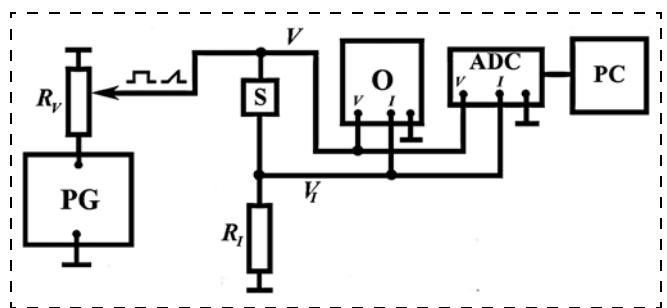


Рис. 2. Схема установки для снятия импульсной и динамической вольт-амперной характеристики

Fig. 2. Circuit of the installation for taking of instrument readings of the pulse and dynamic CVC

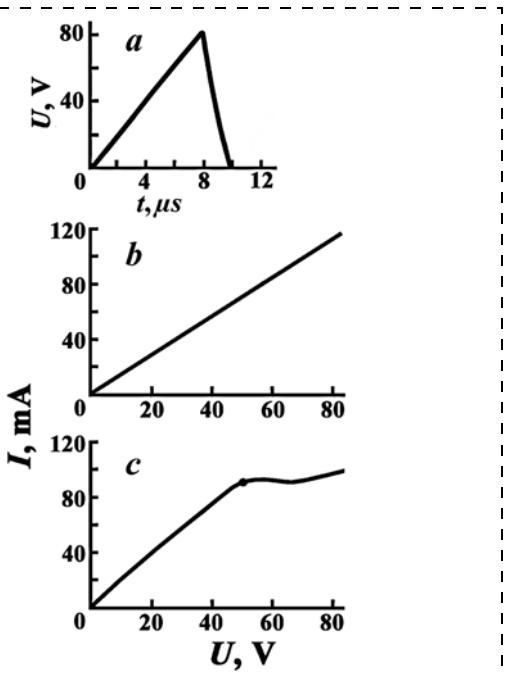


Рис. 3. Форма импульса напряжения, прикладываемого к линейному элементу и вискеру Te (a); вольт-амперные характеристики линейного элемента (b) и вискера Te (c)

Fig. 3. Form of the voltage pulse applied to the linear element and whisker Te (a); CVC of the linear element (b) and whisker Te (c)

Пороговое значение напряжения, найденное из экспериментальных ВАХ, равно 50,8 В (см. рис. 3, *c*). Скорость звука в теллуре $v_{3B} = 2,3 \cdot 10^5$ см/с, длина вискера $l = 0,25$ см. По этим данным вычисленное значение подвижности согласно формуле (1) равно $\mu = (2,3 \cdot 0,25 \cdot 10^5 / 50,8) \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}) = 1140 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$.

Зная подвижность носителей μ , можно найти концентрацию носителей:

$$j = \frac{I}{S} = env = en\mu E = en\mu \frac{V}{l},$$

отсюда

$$n = \frac{Il}{e\mu VS}. \quad (2)$$

Выбирая произвольно точку на омическом участке ВАХ, из формулы (2) находим концентрацию носителей в вискере:

$$n = 8,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Низкие значения подвижности носителей в вискере теллура ($\mu_{Te} = 1140 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$) по сравнению с подвижностями в объемном кристалле ($\mu_w = 1900 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$), вероятно, обусловлены рассеянием носителей на поверхности вискера, когда поперечные размеры вискера сравнимы с длиной свободного пробега носителей заряда.

Заключение

Таким образом, экспериментальные исследования вискера теллура в сильных электрических полях показали, что на динамической ВАХ появляется излом с последующим появлением участка нелинейного поведения. Данный результат свидетельствует, что в исследуемом вискере осуществляется акустоэлектронное взаимодействие в сильных электрических полях. Подвижность в этих вискерах меньше подвижности в объемных образцах. Предполагается, что в вискерах из-за малых поперечных размеров становится заметным рассеяние носителей заряда на его стенах.

На базе массива вискеров или отдельного вискера теллура могут быть изготовлены приборные структуры с улучшенными характеристиками по сравнению с приборами, выполненными на массивном материале (пленки, монокристаллы). Наиболее перспективным нам представляется изготовление активного элемента полупроводникового датчика газов (NO_2 , CO_2 , NH_2 , H_2S и др.) в форме полой микротрубки теллура с контактами, нанесенными на ее боковую поверхность методами микротехнологии. В этом случае молекулы детектируемого газа могут адсорбироваться как внутри, так и снаружи поверхности, значительно увеличивая полезную удельную площадь активной поверхности, а следовательно, повышая ключевые характеристики датчика.

Возможно также использование вискеров Te с ярко выраженным пьезоэлектрическими характеристиками вдоль оси одномерной структуры при создании элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС).

Список литературы

1. **Gyu-Chul Yi.** Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications. Springer, 2012. 335 p.
2. **Исмаилов А. М., Шапиев И. М., Рабаданов М. Х. и др.** Синтез эпитаксиальных пленок теллура методом термохимической активации // Письма в ЖТФ, 2015. Т. 41. Вып. 2. С. 64—69.
3. **Мейер К.** Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия. 1972. 480 с.

4. Christopher J. H., Brian R. B., Guannan C. et al. Cryst. Growth Des. Shape-Controlled Vapor-Transport Growth of Tellurium Nanowires. *Crystal Growth & Design*. 2012. Vol. 12. P. 2789–2793.
5. Пустовойт В. И. Взаимодействие электронных потоков с упругими волнами решетки // УФН. 1969. Т. 97. Вып. 2. С. 257–306.
6. Smith R. W. Current saturation in piezoelectric semiconductor // *Phys. Rev. Lett.* 1962. Vol. 9, N. 3, pp. 87–90.
7. Kanai J. Hot holes in tellurium // *J. Phys. Soc. Jap.* 1959. Vol. 14, N. 8. P. 111.
8. Ishiguro T., Nitta S., Hotta A., Tanaka T. Temperature dependence of nonlinear V-J. Characteristic in tellurium. Japan // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 4, N. 9, pp. 702–703.
9. Shiosaki T., Matsumoto H., Chihara H., Kawabata A. The relation between acoustoelectric non-ohmic conduction and carrier concentration in tellurium at 77 K. Japan // *J. Appl. Phys.* 1973. Vol. 12, N. 3, pp. 337–342.

A. M. Ismailov¹, Ph. D., Associate Professor, egdada@mail.ru, **A. A. Stepurenko²**, Ph. D., Leading Researcher, stepurenko-a@yandex.ru, **I. M. Shapiev¹**, Researcher, s-deybuk@mail.ru, **A. E. Gummetov²**, Researcher, adil_gummetov@mail.ru, **I. Sh. Aliev¹**, Ph. D., Associate Professor, isa-1947@mail.ru

¹ Dagestan State University, Makhachkala, egdada@mail.ru

² Dagestan Institute of Physics named after Amirkhanov, Dagestan Scientific Center, RAS, Makhachkala

Dynamic Current-Voltage Characteristics of the Tellurium Whiskers

Whiskers of tellurium (thread-like crystals) were obtained from the gas phase by the method of thermochemical activation. The impulse current-voltage characteristics (CVC) of the whiskers were investigated using the triangular shape electric field pulses with duration of 10 ms. Measurements were done at the temperature of liquid nitrogen ($T = 77$ K). On the CVC a sharp bend appears at the value of the electric field, which exceeds the threshold value, corresponding to the generation of phonons in the crystalline tellurium, i.e. an acoustoelectronic interaction is observed in the strong electric fields of the investigated whisker. Solitary tellurium whiskers can be used for production of the elements of the device structures in acoustoelectronics, acousto-optics, as well as in development of the micro-electromechanical systems (MEMS).

Keywords: tellurium whiskers, dynamic current-voltage characteristics, crystallization, acoustoelectronic interaction

The interest to the whiskers (thread-like crystals) of various substances is due to the fact that they have a number of unique properties, which are absent in the volume monocrystals and films. This generated hopes for application of the whiskers in the measuring devices and technical applications. There are reports about samples of the instrument structures on separate whiskers [1].

Tellurium belongs to the narrow band semi-conductor materials (the width of the forbidden zone is $\sim 0,34$ eV), it is transparent in the infra-red (IR) area of $4\ldots 20$ μm and it demonstrates a strong nonlinearity of its optical properties. A combination of the piezoelectric properties with a high coefficient of the acoustooptical quality ($M > 500 \cdot 10^{-15} \text{ s}^3/\text{g}$), makes it perspective for development of acoustooptical devices (deflectors, filters), working in a distant IR range. Studying of the growth mechanisms, research of the properties and practical application of the tellurium whiskers are in the centre of attention of the research groups in such countries as China, India, Korea, USA, etc.

This work presents the results of synthesis of the tellurium whiskers and measurements of the electrophysical parameters of the tellurium whiskers.

Earlier we informed about obtaining of the epitaxial films of tellurium by means of a thermochemical activation [2]. The main feature of the method is maintenance of the atomic structure of the gas phase of tellurium due to the use of hydrogen in the system for the thermochemical activation of the process. The further research proved that it was possible to control oversaturation in a wide rage due to the change of the growth parameters (pressure of hydrogen in the system, temperatures of the zone of crucible T_2 and substrate T_1 , change of temperatures between the zones $\Delta T = T_2 - T_1$).

Fig. 1, a presents the morphology of the surface of the tellurium sedimentation on a mica substrate. The surface consists from well faceted microcrystals. Such a habit testifies to

the crystallization in the equilibrium conditions in "crystal-vapor" system. As is known, the equilibrium form of a crystal corresponds to its crystal structure [3]. According to Curie-Wulff, the most developed facets on the crystal surface are the ones with the lowest growth rates, i.e. the crystal facet pattern is determined by the slowly growing facets (with Miller's minimal indexes (hkl)).

Relative ease in control of the crystallization parameters allowed us to choose the optimal modes of growth of the tellurium whiskers (fig. 1, b). Wulff also demonstrated that the equilibrium form was connected with the free energy of the facets, and assumed, that the crystal facets grew with the speeds, proportional to their surface energies [3]. From the crystal-chemical character of the tellurium structure it follows, that the bond forces along an axis c and, hence, the free energy of the basic plane (001) are several times bigger than the values for the prismatic surfaces {100}. The difference in free surface energy between the basic and the prismatic planes leads to a crystal growth in the shape of the hexagonal prisms — whiskers [4] stretched along axis c (fig. 1, b, c). The typical dimensions of the whiskers are: diameter — 1100 μm , length — 10 $\mu\text{m}\ldots 1$ cm. In certain cases the growth of hollow whiskers (fig. 1, d) is observed.

The covalent bond between the atoms along the chains, laid in a hexagon, is stronger than Van der Waals bonds between the atoms of a chain. This distinction in interaction of the atoms inside and between the chains in a crystal structure of tellurium is the reason for a strong anisotropy of the optical and acoustic properties of the monocrystals. Tellurium has a rather high constant of the electromechanical bonds ($k^2 = 0,31$), big anisotropy of the elastic and piezoelectric properties and high value of the mobility of the charge carriers ($\mu < 7000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) [5–7]. As is shown in [8, 9] in the piezosemiconductors, just like in tellurium, the effect of generation of the acoustic waves is observed, when a strong elec-

tric field is applied to a sample. The generation begins at the speeds of drift of the charge carriers several times surpassing the speed of the cross-section waves. A sharp break appears on the current-voltage characteristic (CVC) at the electric field exceeding the threshold level, corresponding to the generation of the phonons in a sample. The condition for generation of the phonons means:

$$v_{dp} = \mu E_{nop} = v_{3B},$$

from where

$$\mu = \frac{v_{3B}}{E_{nop}} = \frac{v_{3B}l}{V_{nop}}, \quad (1)$$

where v_{dp} — drift speed of the charge carriers; μ — mobility of the charge carriers; v_{3B} — speed of the cross-section acoustic waves; V_{nop} — voltage of the electric field, at which generation of the phonons begins; l — length of the sample.

The break of CVC is caused by the acoustic-electric current arising from the sound waves, generated by the drifting carriers.

The presented awareness concerning the electrophysical and elastic properties of the monocrystals of tellurium may appear as a necessary reserve during testing of the results of the experimental research of the tellurium whiskers received by sedimentation of tellurium from the gas phase [2].

The behavior of a current in a tellurium whisker was investigated, when a strong (heating) electric field was applied to it, i.e. a field pulse of such a duration, at which the crystal's temperature essentially did not vary, while the charge carriers acquired the energy (speed) of the necessary value. The dimensions of the whisker were: length $l = 0,25$ cm, diameter $d = 60 \mu\text{m}$ ($S = 28,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$). For obtaining of the dynamic CVC the pulses were used of the electric field applied to the sample of a triangular form with duration up to $20 \mu\text{s}$.

Circuit of the installation for taking of the instrument readings of the pulse and dynamic current-voltage characteristics (fig. 2). Here PG is the generator of pulses of electric voltage V of the rectangular and triangular forms submitted to sample S and current resistance R_f . Voltages V and V_I from the current resistance through the analogue-digital transducer (ADT) come to the computer, where the data of the measurements are stored and processed. As a result we get diagrams and numerical values of the electric parameters of the sample. The measurements were done at the temperature of liquid nitrogen ($T = 77 \text{ K}$).

Fig. 3 presents a temporary realization of the electric field voltage (pulse), applied to the linear element (resistor) and the tellurium whisker, and also the dynamic CVC of the linear element and whisker, respectively, (fig. 3, b, c). It is visible that after a certain threshold voltage, CVC of the whisker becomes nonlinear. Such CVC are typical for the volume samples of the tellurium monocrystals.

The threshold voltage, discovered in the experimental CVC, is equal to $50,8 \text{ V}$ (fig. 3, c). The speed of sound in tellurium equals to $v_{3B} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ cm/c}$, whisker length — $l = 0,25 \text{ cm}$. According to the data and formula (1) the calculated value of the mobility is equal to $\mu = (2,3 \cdot 0,25 \cdot 10^5 / 50,8) \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}) = 1140 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. Since we know the mobility of the carriers, we can find the concentration of the carriers:

$$j = \frac{I}{S} = env = en\mu E = en\mu \frac{V}{l},$$

from here

$$n = \frac{Il}{e\mu VS}. \quad (2)$$

By selecting any point on the ohmic site of CVC, from formula (2) we find concentration of the carriers in the whisker:

$$n = 8,25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Low mobility of the carriers in the tellurium whisker ($\mu_{Te} = 1140 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) in comparison with the mobilities in a volume crystal ($\mu_w = 1900 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) is possibly due to the dispersion of the carriers on the surface of the whisker, when its cross-section dimensions are comparable with the length of a free run of the charge carriers.

Conclusion

Thus, the experimental research of the tellurium whisker in strong electric fields demonstrated that on the dynamic CVC a break appears with emergence of a site of a nonlinear behavior. The given result testifies to the fact that in the investigated whisker an acousto-electronic interaction was carried out in the strong electric fields. The mobility in those whiskers was less than in the volume samples. It is assumed, that in the whiskers, because of their small cross-section dimensions, there appeared an appreciable dispersion of the charge carriers on the whiskers' walls.

On the basis of the array or individual whisker of tellurium can be made device structures with improved characteristics compared to devices on the massive materials (films, single crystals). The most promising is the manufacture of active element of the semiconductor gas sensor (CO_2 , NO_2 , NH_2 , H_2S and others) in the form of hollow microtubules of tellurium with contacts applied on its lateral surface by microfabrication. The detected gas molecules can be adsorbed inside and outside of the surface, greatly increasing useful specific active surface area and consequently increasing the key characteristics of the sensor. It is also possible to use whiskers of tellurium with pronounced piezoelectric characteristics along the axis of the one-dimensional structure for the creation of elements of microelectromechanical systems (MEMS).

References

1. Gyu-Chul Yi. *Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications*, Springer, 2012, 335 p.
2. Ismailov A. M., Shapiev I. M., Rabadanov M. Kh., Aliev I. Sh. *Sintez epitaksial'nykh plenok tellura metodom termokhimicheskoi aktivatsii* (Synthesis of Epitaxial Tellurium Films by the Method of Thermochemical Activation), *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, no. 1, pp. 83–85.
3. Meier K. *Fiziko-khimicheskaya kristallografiya* (Physical and chemical crystallography), Moscow, Metallurgiya, 1972, 480 p. (in Russian).
4. Christopher J. H., Brian R. B., Guannan C., Jonathan E. S. Shape-Controlled Vapor-Transport Growth of Tellurium Nanowires, *Crystal Growth & Design*, 2012, vol. 12, pp. 2789–2793.
5. Pustovoit V. I. *Vzaimodeistvie elektronnykh potokov s uprugimi volnami reshetki* (The interaction of electron beams with elastic lattice waves), *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1969, vol. 97, no. 2, pp. 257–306 (in Russian).
6. Smith R. W. Current saturation in piezoelectric semiconductor, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, vol. 9, no. 3, pp. 87–90.
7. Kanai J. Hot holes in tellurium, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1959, vol. 14, no. 8, pp. 111–113.
8. Ishiguro T., Nitta S., Hotta A., Tanaka T. Temperature dependence of nonlinear V-J. Characteristic in tellurium. Japan, *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 4, no. 9, pp. 702–703.
9. Shiosaki T., Matsumoto H., Chiharo H., Kawabata A. The relation between acoustoelectric non-ohmic conduction and carrier concentration in tellurium at 77 K. Japan, *J. Appl. Phys.*, 1973, vol. 12, no. 3, pp. 337–342.

В. В. Амеличев¹, канд. техн. наук, нач. отдела, e-mail: avvam@box.ru, **П. А. Беляков¹**, науч. сотр., e-mail: P.Belyakov@mail.ru, **Д. В. Васильев¹**, науч. сотр., e-mail: D.Vasilyev@tcen.ru,

Д. А. Жуков¹, инженер, e-mail: D.Zhukov@tcen.ru, **Ю. В. Казаков¹**, мл. науч. сотр., e-mail: madvcat@gmail.com, **Д. В. Костюк¹**, нач. лаборатории, e-mail: goodnessgims@mail.ru,

М. А. Куприянова¹, науч. сотр., e-mail: M.Kupriyanova@tcen.ru, **Е. П. Орлов¹**, мл. науч. сотр., e-mail: E.Orlov@tcen.ru, **С. И. Касаткин²**, д-р техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: serkasat@ipu.ru,

А. И. Крикунов³, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: kral@mail.ru, **А. А. Резнев**, д-р техн. наук

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение "Научно-производственный комплекс "Технологический центр" МИЭТ", г. Зеленоград,

² Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова Российской академии наук, г. Москва,

³ ООО НПК "Фотрон — Авто", г. Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ НАНОСТРУКТУР С ГИГАНТСКИМ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ

Поступила в редакцию 09.06.2016

Представлены результаты исследований многослойных тонкопленочных магниторезистивных наноструктур с гигантским магниторезистивным эффектом. Приведены основные характеристики и технологические особенности формирования магниторезистивных наноструктур с различным типом магниторезистивного эффекта. Определены перспективы дальнейших разработок и исследований магниторезистивных наноструктур, обладающих магнитострикционным эффектом.

Ключевые слова: гигантский магниторезистивный эффект, преобразователь магнитного поля, магнитострикция, наноструктура

Исследование и оптимизация параметров магниторезистивных наноструктур с гигантским магниторезистивным (ГМР) эффектом является актуальной задачей настоящего времени, поскольку в перспективе на их основе возможно создание высокочувствительных преобразователей магнитного поля и ряда других магнитополупроводниковых изделий. Данная работа ведется сразу в нескольких направлениях и ориентирована на технологические процессы изготовления спин-вентильных магниторезистивных (СВМР) наноструктур, многослойных магниторезистивных (ММР) наноструктур и спинтунNELьных магниторезистивных (СТМР) наноструктур, обладающих гигантским магниторезистивным (ГМР) эффектом от десяти до нескольких сотен процентов. Лидирующие позиции по производству изделий на основе наноструктур с ГМР эффектом занимают Micromagnetics (США), Dowaytech (Китай), NVE (США).

Основой технологических процессов формирования СВМР, ММР и СТМР наноструктур является магнетронное напыление в вакууме тонких пленок из нескольких мишеней металлических и диэлектрических материалов на кремниевые подложки диаметром 100 мм. СВМР наноструктуры в общем случае имеют вид Ta/FeNiCo/CoFe/Cu/CoFe/FeNiCo/FeMn/Ta общей толщиной 40...50 нм. Наиболее тонкой пленкой в структуре является медь, толщина которой составляет 2...4 нм. На рис. 1, а представлена зависимость изменения сопротивления СВМР наноструктуры в магнитном поле с напряженностью от минус 50 до 400 Э. Рису-

нок демонстрирует перемагничивание в наноструктуре двух типов пленок — магнитомягкой и магнитожесткой. Величина магниторезистивного эффекта составляет 9,7 % и зависит от толщин и состава пленок, входящих в состав СВМР наноструктуры. На рис. 1, б представлен график зависимости магниторезистивного эффекта СВМР наноструктуры, полученный в результате исследования экспериментальных образцов наноструктур с различной толщиной медной пленки.

На основе СВМР наноструктур создаются магниторезистивные преобразователи магнитного поля, магнитометры и другие магнитополупроводниковые микросистемы, включая биосенсоры [1, 2]. Технологический процесс изготовления СВМР наноструктур в ряде фирм хорошо отработан, а изделия на их основе являются се-

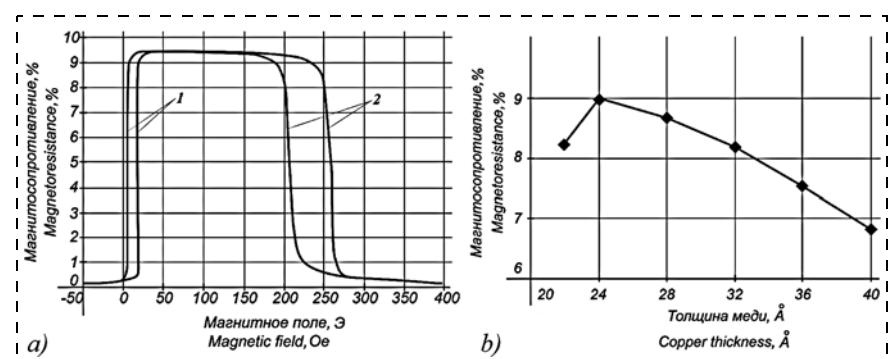


Рис. 1. Результаты исследования СВМР наноструктур: а — изменение сопротивления СВМР наноструктуры в магнитном поле, где 1 — магнитомягкая, 2 — магнитожесткая пленка; б — зависимость магниторезистивного эффекта от толщины меди в СВМР наноструктуре

Fig. 1. Research of SVMR nanostructures: a — SVMR nanostructure resistance in a magnetic field, where 1 — soft magnetic film, 2 — hard magnetic film; b — dependence of the magnetoresistance effect from copper thickness in SVMR nanostructure

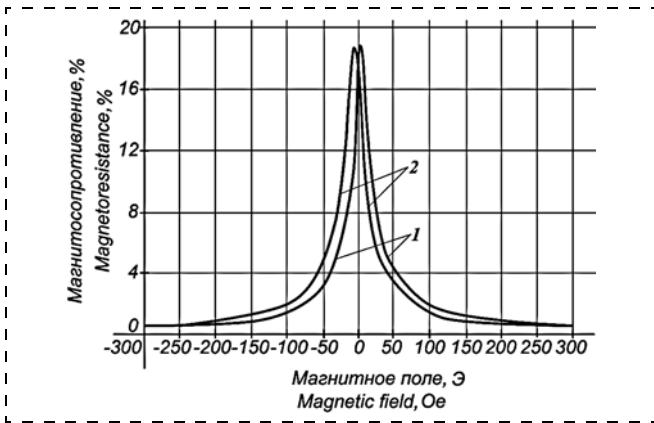


Рис. 2. Изменение сопротивления MMP наноструктуры в магнитном поле, где 1 — прямой, а 2 — обратный ход по магнитному полю
Fig. 2. Change in resistance of MMP nanostructure in a magnetic field, 1 — linear, 2 — flyback

рийными и часто используются в узлах и блоках радиоэлектронной аппаратуры.

В отличие от СВМР наноструктур, MMP наноструктуры имеют в своем составе несколько слоев меди и в общем случае имеют вид $Ta/PyCr/[FeNiCo/Cu]_x/FeNiCo/Ta(Cr)$, где x — число повторений блока FeNiCo/Cu. Толщина медной пленки в данной структуре составляет от 2 до 4 нм, а общая толщина MMP наноструктуры достигает 70 нм. На рис. 2 представлена зависимость изменения сопротивления MMP наноструктуры, сформированной с семью блоками FeNiCo/Cu, при магнитном поле от минус 300 до 300 Э. Магниторезистивный эффект данной наноструктуры, полученной совместно с ИФМ РАН (г. Екатеринбург), составил 18 %.

MMP наноструктуры обладают большим по сравнению с СВМР наноструктурами магниторезистивным эффектом, за счет чего на их основе возможно создание более чувствительных к магнитному полю преобразователей магнитного поля, например преобразователя ААН002-02 фирмы NVE (США) [3]. Недостатком преобразователей магнитного поля на основе MMP наноструктур является высокий гистерезис и нелинейность, вследствие чего в большинстве случаев они применяются для создания пороговых преобразователей магнитного поля. Технология создания MMP наноструктур, как и технология создания СВМР наноструктур, хорошо отработана только в некоторых фирмах. На основе MMP наноструктур серийно выпускаются магнитополупроводниковые изделия для применения в медицинской технике, охранных системах и системах безопасности, автомобильной промышленности, для автоматизации энергетического хозяйства, на железнодорожном транспорте, в системах беспроводного учета электроэнергии, космической технике, в радиотехнических устройствах для измерения токов, компьютерной технике, для мониторинга аккумуляторных батарей и т.д.

Наибольшую популярность в качестве материала для чувствительных элементов магнитополупроводниковых изделий за последнее десятилетие получила СТМР наноструктура, или СТМР переход. Это связано с тем, что величина ГМР эффекта в СТМР наноструктурах достигает нескольких сотен процентов [4], что позволяет не только контролировать слабые значения магнитного поля в диапазоне от 1 нТл до 1 мТл, но и применять

СТМР переходы в качестве ячеек энергонезависимой памяти с произвольной выборкой [5]. При формировании СТМР наноструктур используются схожие материалы для формирования свободных и закрепленных (магнитомягких и магнитожестких соответственно) слоев, как в СВМР наноструктурах. Однако в качестве разделительного слоя используется не тонкая пленка меди, а слой оксида алюминия или оксида магния толщиной от 1,5 до 5 нм. СТМР наноструктуры в общем случае имеют вид $Ta/FeNiCo/CoFeB/MgO/CoFeB/FeNiCo/FeMn/Ta$. Толщина диэлектрического слоя оксида магния составляет от 1,5 до 5 нм, совокупная толщина СТМР наноструктуры составляет 35...45 нм. Для повышения магниторезистивного эффекта СТМР наноструктур используется магнитный отжиг в вакууме [6]. Отжиг в магнитном поле позволяет увеличить величину ГМР эффекта более чем в 10 раз за счет упорядочивания структуры барьера и ферромагнитных слоев, совершенствования качества границ раздела данных слоев. По результатам проведенных исследований технологического процесса отжига экспериментальных образцов СТМР наноструктур в магнитном поле получены зависимости, представленные на рис. 3. Магниторезистивный эффект СТМР наноструктуры до отжига составляет не более 10 % (обычно это значение составляет единицы процентов). После проведения магнитного отжига в вакууме значение СТМР эффекта достигает 50 % [7].

Таким образом, полученные результаты исследования СВМР, MMP и СТМР наноструктур с ГМР эффектом могут способствовать разработке серийных технологий изготовления перспективных отечественных высокочувствительных магниторезистивных преобразователей магнитного поля и ряда других изделий с характеристиками, соответствующими мировому уровню. В России

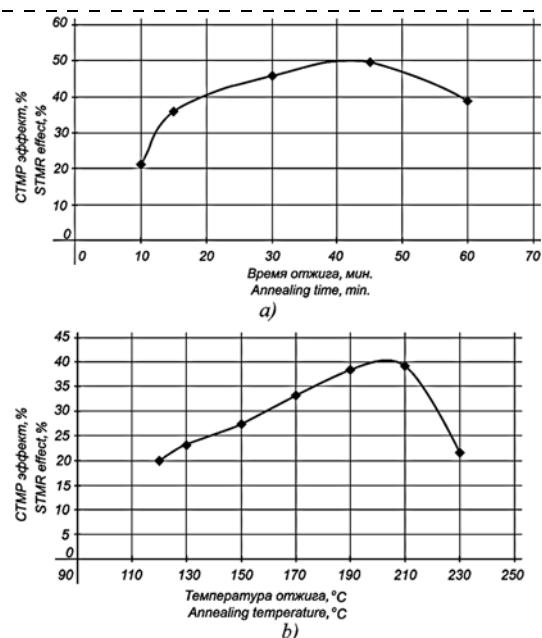


Рис. 3. Зависимость СТМР эффекта от времени отжига в магнитном поле 300 Э при температуре 230 °C (а); зависимость СТМР эффекта от температуры отжига в магнитном поле 300 Э в течение 10 мин (б) [7]

Fig. 3. Dependence of STMR effect from annealing time in the magnetic field of 300 Oe at 230 °C (a); dependence of STMR effect from annealing temperature in the magnetic field of 300 Oe for 10 min (b) [7]

не имеется аналогов подобной продукции, поэтому проводимые в данном направлении исследовательские работы позволяют в ближайшее время создать перспективные приборы на основе преобразователей магнитного поля с ГМР эффектом. Следует отметить, что преимуществом СВМР, ММР и СТМР наноструктур перед преобразователями на основе анизотропного магниторезистивного эффекта являются компактность, высокий уровень выходного сигнала и малое энергопотребление.

В последние годы наблюдается тенденция гибридизации различных физических эффектов в одном устройстве, например магниторезистивного и магнитострикционного эффекта. Одним из направлений этой идеи является стрейнтроника, в которой связь между различными физическими явлениями осуществляется через механическую деформацию или механическое напряжение свободного слоя. Анизотропная магнитострикция представляет собой линейное изменение размера тела в направлении приложенного магнитного поля, физическая причина этого явления заключается во вращении векторов намагниченности магнитных доменов ферромагнитного материала под действием внешнего магнитного поля — это вращение вызывает внутреннее напряжение в структуре материала и, следовательно, его упругую деформацию.

Современные технологические возможности позволяют реализовать ферромагнитные нанокристаллические и нанокомпозитные слои различных составов, при этом структурные особенности слоев (размер кристаллитов, наличие аморфной фазы и немагнитных включений, особые свойства межкристаллитных областей) оказывают существенное влияние на магнитострикционные свойства структуры.

Одним из наиболее перспективных магнитострикционных материалов для применения в данной области является сплав CoFeB, обладающий необходимыми свойствами. CoFeB является одним из основных функциональных слоев при изготовлении туннельных переходов с высокими значениями магниторезистивного эффекта. Известно, что сплав обладает магнитомягкими свойствами, намагниченностью насыщения ~1,5 Тл, близкой к нулю коэрцитивностью в направлении трудной оси и коэрцитивностью 2 Э в направлении легкой оси [8].

В научно-исследовательской лаборатории магнитополупроводниковых нано- и микросистем НПК "Техно-

логический центр" ведутся исследования магнитострикционных свойств тонких пленок сплава CoFeB в целях определения перспектив дальнейшего применения в тензопреобразователях и СТМР переходах.

Исследование параметров экспериментальных наноструктур с ГМР эффектом осуществлялось с помощью приборов и оборудования ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр".

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания 8.533.2016/БЧ.

Список литературы

1. Касаткин С. И., Васильева Н. П., Муравьев А. М. Биосенсоры на основе тонкопленочных магниторезистивных датчиков // Автоматика и телемеханика. 2010. Вып. 1. С. 174–186.
2. Амеличев В. В., Гамарц И. А., Ганшин В. М., Касаткин С. И., Лопатин В. В., Морев В. В., Муравьев А. М., Плотникова Н. В. Магниточувствительный наноэлемент магниторезистивного биосенсора // Труды конференции "Технические и программные средства систем управления, контроля и измерения". 2010. С. 622–630.
3. Материалы компании NVE (www.nve.com).
4. Wang W. G., Ni C., Miao G. X., Weiland C., Shah L. R., Fan X., Parson P., Jordan J., Kou X. M., Zhang Y. P., Stearrett R., Nowak E. R., Opila R., Moodera J. S., Xiao J. Q. Understanding tunneling magnetoresistance during thermal annealing in MgO-based junctions // Physical review. 2010. N. 81.
5. Касаткин С. И., Муравьев А. М., Васильева Н. П. Перспективные направления магнитной спинtronики: Наноэлементы с переносом спина // Датчики и системы. 2014. № 1. С. 55–59.
6. Stearrett R., Wang W. G., Shah L. R., Gokce1 A., Xiao J. Q., Nowak E. R. Evolution of barrier-resistance noise in CoFeB–MgO–CoFeB tunnel junctions during annealing // Journal of applied physics. 2010. N. 107.
7. Абанин И. Е., Амеличев В. В., Беляков П. А., Васильев Д. В., Казаков Ю. В., Костюк Д. В., Крикунов А. И., Орлов Е. П. Исследование спин-туннельных магниторезистивных наноструктур с барьерным слоем из оксида магния (MgO), полученных масочным методом // "Нано- и микросистемная техника. 2015. № 4. С. 10–14.
8. Dexin Wang, Cathy Nordman, Zhenghong Qian, James M. Daughton and John Myers. Magnetostriction effect of amorphous CoFeB thin films and application in spin-dependent tunnel unctions // Journal of Applied Physics. 2005. N. 97.

V. V. Amelichev¹, Ph. D., Head of Department, V.Amelichev@tcen.ru, P. A. Belyakov¹, Researcher, P.Belyakov@mail.ru, D. V. Vasilyev¹, Researcher, D.Vasilyev@tcen.ru, D. A. Zhukov¹, Engineer, D.Zhukov@tcen.ru, Yu. V. Kazakov¹, Junior Researcher, madvcat@gmail.com,
D. V. Kostyuk¹, Head of Laboratory, D.Kostyuk@tcen.ru, M. A. Kupriyanova¹, Researcher, M.Kupriyanova@tcen.ru, E. P. Orlov¹, Junior Researcher, E.Orlov@tcen.ru, S. I. Kasatkin², D. Sc., Leading Researcher, serkasat@ipu.ru, A. I. Krikunov³, Ph. D., Leading Researcher, kral@mail.ru, A. A. Reznev, D. Sc.
¹ Scientific-Manufacturing Complex Technological Centre, MIET, Zelenograd
² V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences of RAS, Moscow
³ Fotron—Auto Co., Moscow

Research of the Magnetoresistive Nanostructures with a Giant Magnetoresistive Effect

The article presents the results of the studies of the multilayer thin-film magnetoresistive nanostructures with a giant magnetoresistive effect, and the main characteristics and technological features of formation of the magnetoresistive nanostructures with different types of the magnetoresistive effect. The authors outlined the prospects for the further research and development of the magnetoresistive nanostructures with a magnetostrictive effect.

Keywords: giant magnetoresistive effect, magnetic field transducer, magnetostriction, nanostructure

Research and optimization of parameters of the magnetoresistive nanostructures with giant magnetoresistive effect (GMR) is an urgent task, because on the base of them we can create highly sensitive magnetic field converters and other magnetosemiconductor products. This work is carried out in several directions and is focused on the processes of manufacturing the spin-valve magnetoresistive (SVMR) nanostructures, multi-layer magnetoresistive (MMP) nanostructures and spin tunneling magnetoresistive (STMP) nanostructures with giant magnetoresistive (GMR) effect from ten to several hundred percent. Leading position in production of products based on nanostructures with GMR effect take Micromagnetics (USA), Dowaytech (China), NVE (USA).

The basis of SVMR, MMP and STMP nanostructures forming processes is vacuum magnetron sputtering of thin films of several targets of metallic and dielectric materials on silicon wafers of 100 mm in diameter. SVMR nanostructures are of the form Ta/FeNiCo/CoFe/Cu/CoFe/FeNiCo/FeMn/Ta with the total thickness of 40...50 nm. The most thin film is copper with a thickness of 2...4 nm. Fig. 1, *a* shows the dependence in the change of the SVMR nanostructures' resistance in a magnetic field from 50 to 400 Oe. Figure shows the reversal magnetization in the nanostructure of two types of films — soft magnetic and hard magnetic. The magnetoresistive effect is 9,7 % and depends on the thickness and composition of the films included in SVMR nanostructures. Fig. 1, *b* is a plot of the dependence of the magnetoresistance effect of SVMR nanostructures made during the study of experimental nanostructure samples with different thickness of copper film.

SVMR nanostructures are used to create the magnetoresistive transducers of magnetic field, magnetometers, and other magnetosemiconductor microsystems, including bio-sensors [1, 2]. The technological process of SVMR nanostructures manufacturing well developed, and the products based on them are serial and often used in units and parts of electronic equipment.

Unlike to SVMR, MMP nanostructures are composed of several layers of copper, and generally are of the form Ta/PyCr/[FeNiCo/Cu]_x/FeNiCo/Ta(Cr), where *x* — number of repetitions FeNiCo/Cu block. The thickness of the copper foil is 2 nm to 4 nm and the total thickness of MMP nanostructure reaches 70 nm. Fig. 2 shows the dependence in the change of resistance of MMP nanostructure formed with seven blocks of FeNiCo/Cu, at a magnetic field from 300 to 300 Oe. The magnetoresistive effect of the nanostructure obtained jointly with Institute for Physics of Microstructures of the RAS (Ekaterinburg) was 18 %.

MMP nanostructures have large magnetoresistive effect compared with SVMR nanostructures, whereby on their base is possible to create magnetic transducers more sensitive to magnetic field, such as AAH002-02 of NVE firm (USA) [3]. A disadvantage of magnetic field transducers based on MMP nanostructures is high hysteresis and non-linearity, whereby in most cases, they are used to create threshold magnetic field transducers. The technology for creating of MMP nanostructures and SVMR nanostructures is well developed only in some firms. On the basis of MMP nanostructures commercially available are magnetosemiconductor products for medical, aerospace, computer equipment, security systems, automotive, automation, energy management, railway transport, wireless electricity metering systems, electronic devices for measuring of currents, monitoring of batteries and so on.

The most popular sensitive items of magnetosemiconductor products is STMP nanostructure or STMP transition. This is caused by the fact that the value of GMR effect in STMP nanostructures can reach up to several hundred percent [4], which allows to control the weak values of the magnetic field in the range of up to 1 nT to 1 mT and apply STMP transitions as a cell of nonvolatile memory with ransom-access [5]. When forming STMP nanostructures, the used similar materials are used to form free and fixed (soft magnetic and hard magnetic, respectively) layers in SVMR nanostructures. However, the layer of aluminum oxide or magnesium oxide with the thickness of 1,5 to 5 nm are used as the spacer layer instead a thin film of copper. STMP nanostructures are of the form Ta/FeNiCo/CoFeB/MgO/CoFeB/FeNiCo/FeMn/Ta. The thickness of the dielectric layer of magnesium oxide is 1,5 to 5 nm, the total thickness of STMP nanostructure — 35...45 nm. Magnetic annealing in vacuum is used to improve the magnetoresistive effect of STMP structures [6], which allows to increase GMR effect is more than by 10 times by arranging of the structure of barrier and ferromagnetic layers, improvement of quality of the interfaces between the layers. According to the research process of annealing of STMP nanostructure samples in a magnetic field, the obtained dependences are shown in fig. 3. The magnetoresistive effect of STMP nanostructure before annealing is not more than 10 % (it is usually few percent). After magnetic annealing in vacuum STMP effect reaches 50 % [7].

Thus, the results of the study of SVMR, MMP and STMP nanostructures with GMR effect may contribute to development of serial production technologies of domestic highly sensitive magnetic field magnetoresistive converters and other products with characteristics corresponding to the world level. In Russia there are no analogues of such products, so ongoing research will allow to create advanced devices based on magnetic field transmitters with GMR effect. It should be noted that the advantage of SVMR, MMP and STMP nanostructures to converters on the basis of the anisotropic magnetoresistive effect is compactness, high output and low power consumption.

The tendency of hybridization of different effects in a single device, such as magnetoresistive and magnetostrictive effect. One of the areas is straintronics, in which the connection between the physical phenomena is made through the mechanical deformation or stress of the free layer. Anisotropic magnetostriction represents a linear change of dimension of the body in the direction of the applied magnetic field. The physical cause of the phenomenon lies in the rotation of the magnetization vectors of the ferromagnetic material of the magnetic domain by an external magnetic field — this rotation causes internal stress in the structure of the material and therefore its elastic deformation.

Technological capabilities allow to realize ferromagnetic nanocrystalline and nanocomposite layers of different compositions, and the structural features of the layers (crystallite size, presence of amorphous phase and non-magnetic inclusions, special properties of intercrystalline regions) affect on the magnetostrictive properties of the structure.

One of the promising magnetostrictive materials is CoFeB alloy with desired properties. CoFeB is one of the main functional layers of tunnel junctions with high values of magnetoresistance effect. It is known that the alloy has soft magnetic properties, saturation magnetization of about 1,5 T, which is

close to zero, the coercivity in the hard direction and the coercivity 2 Oe in the easy direction [8].

Scientific and Production Complex "Technological Centre" investigate magnetostrictive properties of thin films of CoFeB alloy in order to determine the prospects for further application in piezoconverters and STMP transitions.

The study of parameters of the experimental nanostructures with GMR effect was carried out using instruments and equipment of Common use center "Functional control and diagnostics of micro- and nanosystem engineering" on the basis of SPC "Technology Center".

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the state task 8.533.2016/БЧ.

References

1. Kasatkin S. I., Vasil'eva N. P., Murav'ev A. M. Biosensory na osnove tonkoplenochnyh magnitorezistivnyh datchikov, *Avtomat. i telemeh.*, 2010, vol. 1, pp. 174–186 (in Russian).
2. Amelichev V. V., Gamarts I. A., Ganshin V. M., Kasatkin S. I., Lopatin V. V., Morev V. V., Murav'ev A. M., Plotnikova N. V. Magnitochuvstvitel'nyi nanoelement magnitorezistivnogo biosensora, *Trudy konferentsii "Tekhnicheskie i program-*
3. *mnye sredstva sistem upravleniya, kontrolya i izmereniya"*, 2010, pp. 622–630 (in Russian).
3. **Materialy** kompanii NVE (www.nve.com).
4. Wang W. G., Ni C., Miao G. X., Weiland C., Shah L. R., Fan X., Parson P., Jordan J., Kou X. M., Zhang Y. P., Stearrett R., Nowak E. R., Opila R., Moodera J. S., Xiao J. Q. Understanding tunneling magnetoresistance during thermal annealing in MgO-based junctions, *Physical review*, 2010, no. 81.
5. Kasatkin S. I., Murav'ev A. M., Vasil'eva N. P. Perspektivnye napravleniya magnitnoi spintroniki: Nanoelementy s perenosom spina, *Datchiki i sistemy*, 2014, no. 1, pp. 55–59 (in Russian).
6. Stearrett R., Wang W. G., Shah L. R., Gokce1 A., Xiao J. Q., Nowak E. R. Evolution of barrier-resistance noise in CoFeB–MgO–CoFeB tunnel junctions during annealing, *Journal of applied physics*, 2010, no. 107.
7. Abanin I. E., Amelichev V. V., Belyakov P. A., Vasil'ev D. V., Kazakov Yu. V., Kostyuk D. V., Krikunov A. I., Orlov E. P. Issledovanie spin-tunnel'nykh magnitorezistivnykh nanostruktur s bar'ernym sloem iz oksida magniya (MgO), poluchennykh masochnym metodom, *Zhurnal "Nano- i mikrosistemnaya tekhnika"*, 2015, no. 4 (in Russian).
8. Dexin Wang, Cathy Nordman, Zhenghong Qian, James M. Daughton and John Myers. Magnetostriction effect of amorphous CoFeB thin films and application in spin-dependent tunnel junctions, *Journal of Applied Physics*, 2005, no. 97.

УДК 539.232

К. В. Пучнин, канд. хим. наук, науч. сотр., e-mail: k.puchnin@tcen.ru, **Е. Н. Рыбачек**, канд. тех. наук, стар. науч. сотр., **Е. В. Кузнецов**, нач. лаб., **А. Е. Кузнецов**, нач. лаб.,
Федеральное государственное бюджетное учреждение "Научно-производственный комплекс
"Технологический центр" МИЭТ", г. Зеленоград

ФОРМИРОВАНИЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ САМОСОБИРАЮЩИХСЯ ГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 И Ta_2O_5

Поступила в редакцию 09.06.2016

Оптимизировано получение тонких пленок на основе 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтороктилтрихлорилана на поверхности оксидов тантала и кремния. Подобраны условия для снятия гидрофобных тонких пленок с поверхности оксида тантала без затрагивания тонких пленок на поверхности SiO_2 для создания химических сенсоров на основе полевого транзистора с затвором из тантала.

Ключевые слова: силан, тонкие пленки, перфторированные соединения, травление, тантал, полевые транзисторы

Введение

В настоящее время широкое применение находят сенсоры на основе химически чувствительных полевых транзисторов [1, 2]. Данные сенсоры обладают рядом преимуществ, таких как миниатюрность, возможность использовать массив чувствительных элементов на одном чипе для мультианализа, возможность автоматизации, работа с малыми объемами пробы [3]. Работа таких сенсоров построена на том, что поверхность изолирующего диэлектрика полевого транзистора покрыта тонким слоем вещества (функционализирована), которое способно задавать селективную адсорбцию (хемосорбцию) определяемых молекул из среды.

В качестве изолирующего диэлектрика могут выступать различные соединения. Самым распространенным материалом для получения подзатворного диэлектрика является SiO_2 . Помимо него, могут быть использованы

Al_2O_3 [4], Si_3N_4 [5], Ta_2O_5 [6]. Из всех представленных соединений пленка Ta_2O_5 обладает максимальной чувствительностью и самым широким линейным диапазоном при измерении сигнала.

Предел обнаружения таких транзисторов в случае, когда общее число адсорбированных частиц анализа на поверхности в системе во много раз меньше числа частиц в растворе, зависит от размера самого транзистора: минимально определяемая концентрация анализа уменьшается с уменьшением площади полевого транзистора. Наличие паразитных поверхностей, способных также адсорбировать определяемое вещество, приводит к снижению предела обнаружения сенсора. Одним из способов уменьшения влияния паразитной поверхности на предел обнаружения может служить химическая модификация паразитной поверхности фторорганическими группами для создания поверхности с низкой адсорбционной емкостью.

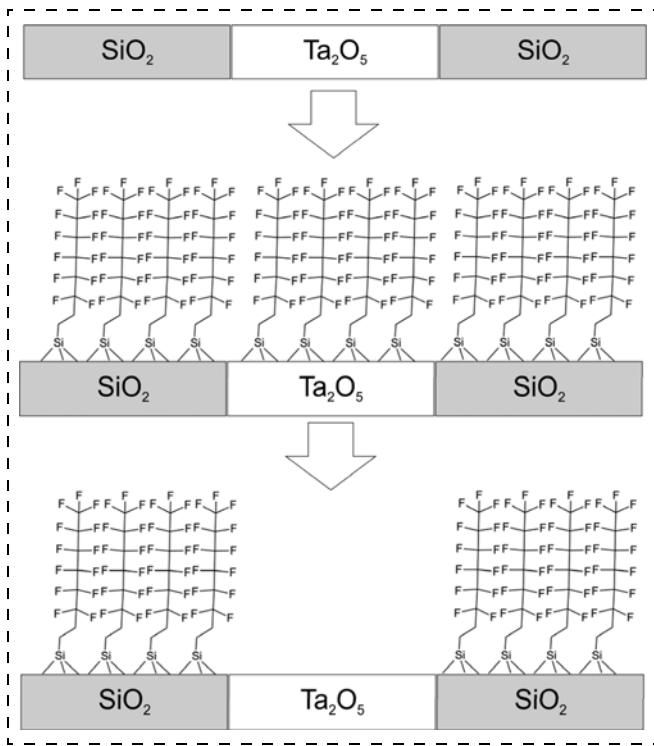


Рис. 1. Схема избирательного нанесения тонких пленок на поверхности оксида кремния для уменьшения паразитных поверхностей в сенсорах

Fig. 1. Selective deposition of thin films on silicon oxide surface to reduce the parasitic surfaces in sensors

В нашей работе рассматривается случай, когда необходимо минимизировать паразитную поверхность, представляющую собой оксид кремния. Для этого на нее наносят тонкую самособирающуюся перфторированную пленку, оставляя при этом открытой чувствительную поверхность оксида тантала. Это возможно сделать двумя способами: либо селективным нанесением пленки на SiO_2 , либо неселективным нанесением пленки на все поверхности с последующим селективным снятием ее с поверхности Ta_2O_5 . В нашей работе был выбран второй способ. Поэтому целью данной работы являлась оптимизация условий для одновременного формирования гидрофобной самособирающейся пленки на поверхности оксидов кремния и тантала, а также селективное снятие сформированной пленки с поверхности оксида тантала по отношению к пленке, сформированной на поверхности SiO_2 (рис. 1).

Образование перфторированных пленок

Наибольшее распространение при создании силановых пленок на поверхности оксидов металлов получили трихлоросилановые производные в связи с их коммерческой доступностью и высокой реакционной способностью. Поэтому в этой работе был использован 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктилтрихлорсилан (PFSCl) для получения перфторированных тонких пленок.

Основным недостатком применения силанов при образовании тонких пленок является их высокая чувствительность к влажности, что может привести к их агломерации и полимеризации на подложке, а это, как правило, приводит к многослойным структурам [7]. Поэтому на первом этапе исследований необходимо было

подобрать условия для получения сплошной однослоиной пленки на поверхности оксидов.

Отработку нанесения пленок проводили на пластинках кремния 7×20 мм с поверхностным слоем SiO_2 или Ta_2O_5 . Все поверхности перед нанесением силанов обрабатывали ультрафиолетом и озоном в течение 20 мин в ультрафиолетовом очистителе UV Ozone Cleaner — ProCleaner (BioForce Nanosciences, Inc., США). Данная процедура не только очищала поверхность пластинок, но также способствовала увеличению концентрации поверхностных OH-групп.

В качестве экспресс-анализа полноты силанизации и оценки гидрофобных свойств пластин использовали измерение краевого угла смачивания пластины деионизованной водой на приборе OCA 15EC (DataPhysics Instruments GmbH, Германия).

Для оптимизации условий формирования пленок PFSCl изменяли время осаждения силана из толуола на поверхности оксида кремния и тантала при разных температурах.

При варьировании температуры раствора было установлено, что оптимальным является температурный диапазон $60\ldots80^\circ\text{C}$, а оптимальное время реакции оказалось равным 2 ч, так как последующее увеличение времени реакции приводит к незначительному росту угла смачивания. Для самособирающихся пленок, образованных из PFSCl, максимальный угол смачивания составил 115° (рис. 2).

Селективное снятие перфторированных пленок

Следующим этапом исследования являлась разработка процесса селективного удаления гидрофобного слоя с поверхности оксида тантала. Поскольку перфторированная пленка как на поверхности SiO_2 , так и на поверхности Ta_2O_5 имеет одинаковую природу, для селективного удаления пленки с оксида тантала необходимо справлять небольшой поверхностный слой Ta_2O_5 в условиях, в которых не происходило бы справляния

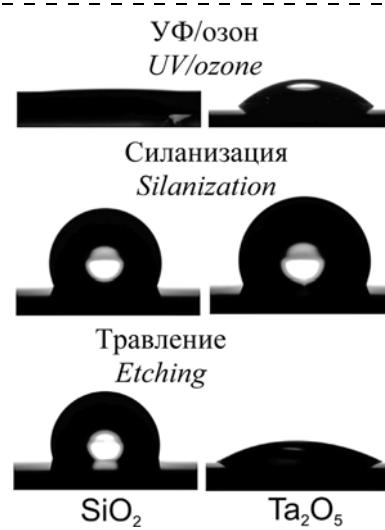


Рис. 2. Изменение краевых углов смачивания на поверхностях оксида кремния (слева) и оксида тантала (справа) на различных этапах обработки

Fig. 2. Changing of the wetting contact angles on silica surfaces (left) and on tantalum oxide (right) at different stages of processing

SiO_2 . Для этих целей был выбран раствор пероксида водорода с подщелачиванием его раствором аммиака. Эта смесь позволяет селективно травить оксид тантала в присутствии оксида кремния [8]. Полноту удаления пленок оценивали по изменению краевого угла смачивания образцов.

При обработке образцов оксида тантала, модифицированных перфторсиланами, раствором 32 %-й перекиси (без добавления раствора аммиака), изменение угла смачивания образцов было незначительным как при проведении реакции при комнатной температуре, так и при нагревании раствора до 50 °C. Дальнейшее увеличение температуры раствора приводило к быстрому разложению перекиси, сопровождаемому сильным вспениванием реакционной смеси.

Использование пероксидно-аммиачного раствора приводило к уменьшению угла смачивания модифицированных образцов оксида тантала (рис. 2). Были исследованы растворы с различным соотношением пероксида водорода, аммиака и воды. Стоит отметить, что увеличение доли воды в растворах существенно снижало скорость травления. Лучшими оказались условия, при которых в качестве травителя использовалась смесь 1:1 25 %-го аммиака и 32 %-го пероксида водорода. Варьирование времени выдерживания образцов в пероксидно-аммиачном растворе показало, что оптимальным временем является 45 мин, по истечении которого происходило снятие гидрофобной пленки на всех испытываемых образцах. Поскольку в процессе химической реакции происходит газообразование и, как следствие, скорость травления в месте нахождения газового пузыря падала, то при травлении образцов необходимо перемешивать раствор.

Удаление гидрофобной пленки в таких же условиях с образцов оксида кремния не происходит (рис. 2), что подтвердило правильность выбора раствора для селективного снятия гидрофобной пленки с поверхности оксида тантала.

Заключение

В рамках данной работы была проведена отработка методики формирования тонкой пленки на основе 1H,1H,2H,2H-перфтороктилтрихлорсилана на поверх-

ностях оксидов кремния и тантала. Установлено, что оптимальным для получения гидрофобных поверхностей является выдерживание образцов в толуольном растворе силана при $T \approx 70$ °C в течение 2 ч. Подобраны условия для снятия гидрофобных тонких пленок с поверхности оксида тантала без затрагивания тонких пленок на поверхности SiO_2 . Данные результаты могут быть использованы для уменьшения паразитных поверхностей в микросистемах для химического анализа, тем самым улучшая их сенсорные характеристики.

Работа поддержанна Министерством образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.574.21.0114, уникальный идентификатор проекта № RFMEFI57414X0114).

Список литературы

1. Komarova N. V., Andrianova M. S., Gubanova O. V., Kuznetsov E. V., Kuznetsov A. E. Development of a novel enzymatic biosensor based on anion-selective field effect transistor for the detection of explosives // Sensors and Actuators B. 2015. Vol. 221. P. 1017–1026.
2. Andrianova M. S., Gubanova O. V., Komarova N. V., Kuznetsov E. V., Kuznetsov A. E. Development of a biosensor based on phosphotriesterase and n-channel ISFET for detection of pesticides // Electroanalysis. 2015. Vol. 27. P. 1–12.
3. Ross S. E., Seliskar C. J., Heineman W. R. Spectroelectrochemical sensing based on multimode selectivity simultaneously achievable in a single device // Analytical Chemistry. 2000. Vol. 72. P. 5549–5555.
4. Abe H., Esashi M., Matsuo T., ISFET's Using Inorganic Gate Thin Films // IEEE Transistors and Electron Devices. 1979. Vol. 26. P. 1939–1944.
5. Gimmel P., Gompf B., Schmeiiser D., Wiemhofer H. D., Gopel W., Klein M., Ta_2O_5 -gates of pH-sensitive devices: Comparative spectroscopic and electrical studies // Sensors and Actuators. 1989. Vol. 4. P. 195–202.
6. Bergveld P., van Hal R. E. G., Eijkel J. C. T. The remarkable similarity between the acid-base properties of ISFETs and proteins and the consequences for the design of ISFET biosensors // Biosensors and Bioelectronics. 1995. Vol. 10. P. 405–414.
7. Vandenberg E. T., Bertilsson L., Liedberg B., Uvdal K., Erlandsson R., Elwing H., Lundstrum I. Structure of 3-amino-propyl triethoxy silane on silicon-oxide // J. Colloid Interface Sci. 1991. Vol. 147. P. 103–118.
8. Kohler M. Chosen Recipes // Etching in Microsystem Technology. 1999. P. 321–322.

K. V. Puchnin, Ph. D., Researcher, k.puchnin@tcen.ru, **E. N. Rybachek**, Ph. D., Senior Researcher, **E. V. Kuznetsov**, Head of Laboratory, **A. E. Kuznetsov**, Head of Laboratory, Technological Center, MIET, Zelenograd, Moscow, Russia

Formation and Selective Etching of the Self-Assembling Hydrophobic Films on the Surface of SiO_2 and Ta_2O_5

The procedure was optimized for synthesis of the thin films made of trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane on the surface of the tantalum oxide and silicon oxide. Conditions were selected for removal of the hydrophobic thin films from the surface of the tantalum oxide without damage to the thin films on the silicon oxide surface. The results can be used for development of the chemical sensors based on the field-effect transistors with the tantalum gate.

Keywords: silane, thin films, perfluorinated compounds, etching, tantalum, field effect transistors

Introduction

Sensors based on a chemically sensitive field effect transistors are widely used [1, 2]. They have a number of advantages such as small size, ability to use an array of sensing elements on a single chip for multi-analysis, automation ability,

work with small volumes of samples [3]. The operation of such sensors is based on the fact that the surface of the FET insulating material is covered with a thin dielectric layer (functionalized) which is able to set the selective adsorption (chemisorption) of the defined molecules from the medium.

The various compounds may make the insulating dielectric. The most common material for the gate dielectric is SiO_2 . Besides it, Al_2O_3 [4], Si_3N_4 [5], Ta_2O_5 [6] can be used. Ta_2O_5 film has a maximum sensitivity and wide linear range in signal measurement from all the compounds.

The detection limit of such transistors, when the number of analyte particles adsorbed on the surface is much less than the number of particles in the solution, depends on the size of the transistor: minimum detectable concentration of analyte decreases with the square of the FET. The presence of parasitic surfaces, which can adsorb analyte, leads to decrease in the detection limit of the sensor. One way to reduce the parasitic effect on the surface on the detection limit can serve its chemical modification by organofluorine groups to create the surface with a low adsorbability.

In our work we consider the case when it is necessary to minimize the parasitic surface, which is a silicon oxide. For this, the thin self-assembled perfluorinated film is applied on it, leaving open the sensitive surface of tantalum oxide. This can be done in two ways: selective application of the film on SiO_2 , or non-selective application of the film on all surfaces, followed by selective removal of it from Ta_2O_5 . In our work, the second method is selected. The aim is to optimize conditions for the simultaneous formation of self-assembled film on the hydrophobic surface of silicon oxide and tantalum, and selectively remove the formed film from the surface of tantalum oxide relative to the film formed on the surface of SiO_2 (fig. 1).

Formation of perfluorinated films

Most common in creating of silane films on the surface of metal oxides is trichlorosilane derivatives due to their commercial availability and high reactivity. Therefore, we used the 1H,1H,2H,2H-perfluoroctyltrichlorosilane (PFSCl) to obtain perfluorinated thin films.

The main disadvantage of the silanes in formation of thin films is their high sensitivity to humidity, which can lead to agglomeration and polymerization on the substrate, which leads to multilayer structures [7]. Therefore, on the first phase of research it was necessary to choose the conditions for obtaining of continuous single-layer oxide film on the surface.

Testing of application of the films was carried out on silica plates of 7×20 mm with a surface layer of SiO_2 or Ta_2O_5 . All surfaces were treated with ultraviolet and ozone for 20 min in a cleaner UV Ozone Cleaner — ProCleaner (BioForce Nanosciences, Inc., USA) before silane applying. The procedure treated the surface of plates and contributed to an increase in the concentration of surface OH-groups.

The measuring of plates' edge contact angle with deionized water on OCA 15EC (Data Physics Instruments GmbH, Germany) was used as the rapid analysis of silanization completeness and evaluation of hydrophobic properties.

To optimize PFSCl films formation, deposition of the silane from toluene on the surface of silicon oxide and tantalum at different temperatures were changed during measurement.

At varying the temperature of the solution it was determined that optimal temperature range is 60...80 °C, and the optimal reaction time is 2 hours because of its subsequent increase leads to a slight increase in the contact angle. For PFSCl self-assembled films the maximum contact angle — 115° (fig. 2).

Selective removal of perfluorinated films

The next step was to develop the selective removal of the hydrophobic layer from the surface of tantalum oxide. As the perfluorinated films on the surface of SiO_2 , and Ta_2O_5 has the same nature, for selectively removal of film from tantalum oxide it is needed to etch a small Ta_2O_5 surface layer under conditions, when SiO_2 etching would not occur. For this purpose, a solution of hydrogen peroxide with its alkalization with ammonia was selected. This mixture allows selective etch the tantalum oxide in the presence of silicon oxide [8]. The completeness of removal of the films was evaluated by the change in contact angle of the samples.

When processing tantalum oxide samples modified with perfluorosilanes by 32 % of peroxide solution (without ammonia), the change of samples' wetting angle was low during the reaction at room temperature and heating to 50 °C. A further increase in temperature of the solution resulted in rapid decomposition of peroxide, accompanied by severe foaming of the reaction mixture.

The use of ammonia-peroxide solution decreased the wetting angle of the modified samples of tantalum oxide (fig. 2). The solutions with different ratios of hydrogen peroxide, ammonia and water were investigated. It is worth noting that the increase in the proportion of water in solutions significantly reduced etch rate. The best conditions were when 1:1 mixture of 25 % ammonia and 32 % hydrogen peroxide was used as etchant. Varying the time of samples keeping in peroxide-ammonia solution showed that the optimum time is 45 min, after which there is removal of hydrophobic film on all samples. Because during chemical reaction the gasification takes place, and the etching rate at the location of the gas bubbles decreases, the solution must be mixed during the reaction of chemical etching.

Removal of the hydrophobic film under the same conditions from the silica does not occur (fig. 2), confirming the correctness of choice of the solution for the selective removal of hydrophobic film from the surface of tantalum oxide.

Conclusion

Testing of methods for forming of thin films on the basis of 1H,1H,2H,2H- perfluoroctyltrichlorosilane on the surfaces of silicon and tantalum oxides was carried out as part of the work. It was found, that maturation of samples in toluene solution of silane at 70 °C for 2 hours to obtain hydrophobic surfaces is optimal. The conditions for removal of hydrophobic thin films from tantalum oxide surface without affecting the thin films on the surface of SiO_2 . These results can be used to reduce parasitic surfaces in microsystems of chemical analysis, thereby improving their sensory characteristics.

The work was supported by Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement № 14.574.21.0114, unique identifier for the project № RFMEFI57414X0114).

References

1. Komarova N. V., Andrianova M. S., Gubanova O. V., Kuznetsov E. V., Kuznetsov A. E. Development of a novel enzymatic biosensor based on anion-selective field effect transistor for the detection of explosives, *Sensors and Actuators B*, 2015, vol. 221, pp. 1017–1026.
2. Andrianova M. S., Gubanova O. V., Komarova N. V., Kuznetsov E. V., Kuznetsov A. E. Development of a biosensor based on phosphotriesterase and n-channel ISFET for detection of pesticides, *Electroanalysis*, 2015, vol. 27, pp. 1–12.

3. Ross S. E., Seliskar C. J., Heineman W. R. Spectroelectrochemical sensing based on multimode selectivity simultaneously achievable in a single device, *Analytical Chemistry*, 2000, vol. 72, pp. 5549–5555.
4. Abe H., Esashi M., Matsuo T., ISFET's Using Inorganic Gate Thin Films, *IEEE Transistors and Electron Devices*, 1979, vol. 26, pp. 1939–1944.
5. Gimmel P., Gompf B., Schmeiiser D., Wiemhofer H. D., Gopel W., Klein M., Ta_2O_5 -gates of pH-sensitive devices: Comparative spectroscopic and electrical studies, *Sensors and Actuators*, 1989, vol. 4, pp. 195–202.
6. Bergveld P., van Hal R. E. G., Eijkel J. C. T. The remarkable similarity between the acid-base properties of ISFETs and proteins and the consequences for the design of ISFET biosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 1995, vol. 10, pp. 405–414.
7. Vandenberg E. T., Bertilsson L., Liedberg B., Uvdal K., Erlandsson R., Elwing H., Lundström I. Structure of 3-amino-propyl triethoxy silane on silicon-oxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 147, pp. 103–118.
8. Kohler M. Chosen Recipes, *Etching in Microsystem Technology*, 1999, pp. 321–322.

УДК 621.315.592

С. А. Тарасов, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: SATarasov@mail.ru, **И. И. Михайлов**, аспирант, e-mail: iimihalov@gmail.com, **Е. М. Степанов**, студент, e-mail: stepanovem2015@mail.ru, **Д. В. Вылегжанин**, студент, e-mail: dvylegzhinan@mail.ru, **М. О. Гуревич**, студент, e-mail: mikhail.gurevich@yandex.ru, **Л. И. Козлович**, студент, e-mail: luba.kozlovich@mail.ru, **А. В. Корнеева**, студент, e-mail: korneich94@mail.ru, **П. О. Тадтаев**, студент, e-mail: tadtayevpavel@gmail.com, **А. В. Соломонов**, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: a.v.solomonov@yandex.ru
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ МАССИВЫ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS, CdSe/ZnS и CdZnSeS/ZnS

Поступила в редакцию 09.06.2016

Исследованы люминесцентные свойства массивов коллоидных квантовых точек (ККТ) CdS, CdSe/ZnS и CdZnSeS/ZnS, нанесенных на стеклянные и иные подложки, а также включенных в состав органических излучающих структур (ОИС). Определены размеры ККТ, соответствующие различным пиковым энергиям люминесценции. Разработаны люминофорные покрытия на основе ККТ с $CRI > 98$. Созданы структуры ITO/TPD/KKT/Alq₃/Me и показано существенное улучшение параметров люминесценции.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, люминесценция, органические излучающие структуры

Коллоидные квантовые точки (ККТ) по праву считаются одними из самых перспективных наноматериалов современной электроники [1]. При всех преимуществах, характерных для наноразмерных частиц, ККТ могут быть созданы с помощью сравнительно простых и недорогих методик коллоидного синтеза [2]. Важнейшими особенностями подобных наночастиц являются их высокие люминесцентные свойства, сочетающиеся с хорошей стабильностью к внешним электромагнитным и тепловым воздействиям [3]. Это делает их перспективными для создания и оптимизации свойств люминофорных покрытий, органических светодиодов, усилителей и генераторов, а также других излучающих структур [4]. С этой точки зрения актуальным является исследование люминесцентных свойств ККТ, а также массивов подобных наночастиц, осажденных на подложки различного типа.

В работе были исследованы коллоидные квантовые точки CdS, CdSe/ZnS и CdZnSeS/ZnS. Наличие широкозонной оболочки из ZnS дает возможность существенно повысить устойчивость ККТ к окислению, а также значительно увеличить квантовый выход люминесценции за счет уменьшения концентрации поверхностных дефектов [5]. В качестве подложек в работе были использованы пластины различных полупроводниковых и ди-

электрических материалов [6], перспективных для создания на их основе органических светоизлучающих диодов (OLED) и других люминесцентных приборов. Значительная часть образцов была создана на основе стеклянных и кварцевых подложек без использования дополнительных слоев. Осаждение точек проводилось методом центрифугирования или микрокапельным нанесением с применением для части структур последующего отжига в инертной среде [7].

Для созданных образцов были исследованы и проанализированы их люминесцентные свойства, а также изучены спектры пропускания и поглощения, определены величины квантовой эффективности. Эксперименты проводились с применением установки [8], созданной на основе монохроматора дифракционного двухрешеточного СДЛ-1, позволяющего обеспечить оптическое разрешение на уровне 0,01 нм, а также спектрометров быстрого сканирования, обеспечивающих проведение экспресс-измерений. Для изучения влияния процесса возбуждения частиц на их люминесцентные свойства был использован набор различных источников накачки, включающий твердотельный лазер на основе Nd:YAG с генерацией второй гармоники на длине волн 532 нм, полупроводниковые лазеры с рабочими длинами волны

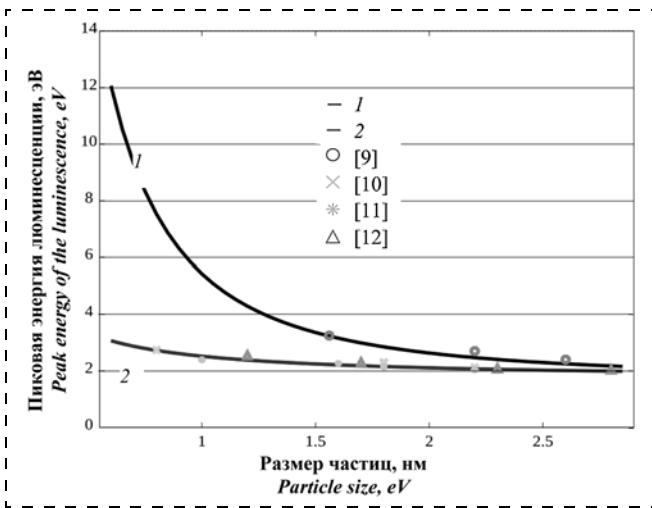


Рис. 1. Зависимость пиковой энергии люминесценции от размера коллоидных квантовых точек на основе CdSe. Точками показаны данные просвечивающей электронной микроскопии [9–12]

Fig. 1. Analysis of the dependence of the luminescence peak energy from the size of colloidal quantum dots based on CdSe. The dots — the data of the transmission electron microscopy [9–12]

445 и 405 нм, светоизлучающие диоды с длинами волн от 280 до 360 нм и ртутную лампу. Для увеличения чувствительности установки применялась система синхронного детектирования на основе усилителя Stanford SR-810.

Важнейшее значение имеет размер ККТ, поскольку он не только задает их люминесцентные характеристики, но и определяет возможность введения таких частиц вnanostructured поверхности. Для определения размеров частиц в исследуемых образцах и энергетических состояний в них было проведено моделирование их свойств с учетом возникающих в них экситонных эффектов. Одним из широко используемых способов определения размеров ККТ является метод, основанный на анализе положения первого пика в спектрах поглощения и люминесценции. Анализ экспериментальных данных [9–12], полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, позволил выявить два варианта зависимости длины волны люминесценции от размера частиц (рис. 1). Результаты моделирования показали, что первый вариант зависимости (линия 1) наилучшим образом может быть описан в приближении эффективной массы с учетом возникновения в квантовой точке экситона Ванье — Мотта и наличия кулоновского взаимодействия между носителями заряда. В этом случае энергия излучаемого фотона может быть определена формулой [13]

$$E = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R},$$

где E_g — ширина запрещенной зоны объемного материала; R — радиус квантовой точки; m_e и m_h — эффективные массы электрона и дырки соответственно; e — заряд электрона;

ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 — электрическая постоянная. Подобный подход дал возможность получить наиболее точные результаты для частиц с диаметрами не менее 1,6 нм. Для ряда других экспериментальных данных наилучшим образом подходит упрощенная аппроксимация (линия 2), при которой электронно-дырочное взаимодействие считается пренебрежимо малым [14]. Такое приближение позволяет применять результаты моделирования для частиц с размерами от 0,6 до 4,2 нм. Наблюдаемое экспериментально различие между зависимостями длины волны люминесценции от размера частиц R может объясняться наличием взаимодействия между ККТ. С этой точки зрения наиболее подходящим вариантом для оболочечных структур является второй тип зависимости.

Были отработаны методики осаждения ККТ на подложки, позволяющие сохранить их высокие излучательные свойства без существенных потерь в эффективности люминесценции для всех типов частиц. Часть образцов осажденных безоболочных ККТ демонстрировали наличие дополнительного пика излучения в длинноволновой части спектра [15], что объяснено влиянием переходов с участием поверхностных состояний. В ряде случаев существование подобного пика следует признать недостатком исследуемого материала. Тем не менее, в работе этот эффект использован для создания малокомпонентных белых люминофорных покрытий. На рис. 2, а представлен спектр люминесценции такого люминофора с цветовой температурой 5500 К. Параметры цветопередачи таких покрытий близки к характеристикам белых светодиодов на основе InGaN.

Для улучшения цветовых характеристик и эффективности люминесценции создаваемых люминофорных слоев было проведено моделирование свойств комбинированных массивов ККТ, содержащих наночастицы различного состава и размеров. Расчеты показали, что существует возможность создания люминофоров, коэффициент цветопередачи CRI в которых будет практически равен 100. Для создания покрытий с высоким индексом CRI был проведен ряд экспериментов, позволивших оп-

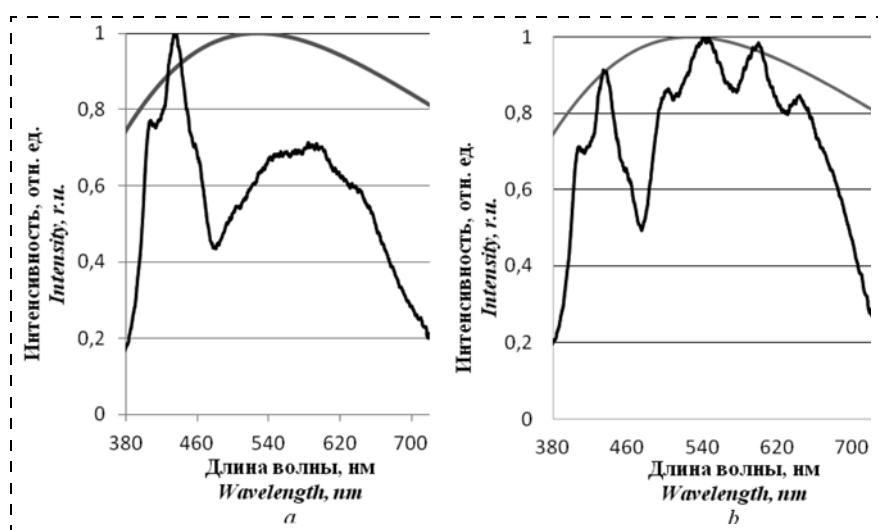


Рис. 2. Малокомпонентные белые люминофорные покрытия на основе коллоидных квантовых точек CdSe (а) и структуры с улучшенным индексом цветопередачи CRI (б)
Fig. 2. Low-component white luminophor coatings based on colloidal quantum dots CdSe (a) and the structures with an improved color rendering index CRI (b)

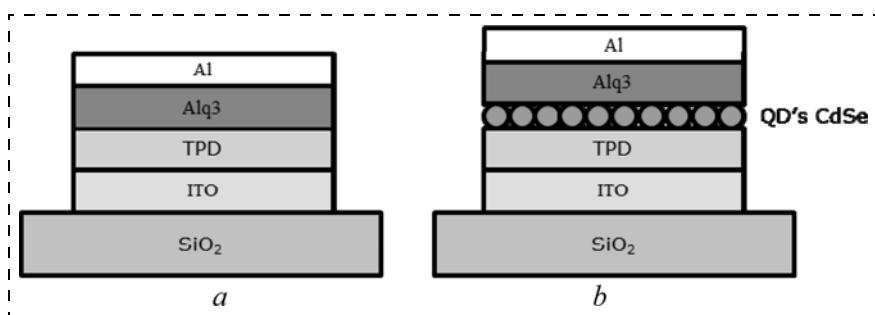


Рис. 3. Органические структуры на основе слоев TPD и Alq₃ (а) и структуры, содержащие массивы коллоидных квантовых точек CdSe (б)

Fig. 3. Organic structure based on TPD and Alq₃ layers (a) and the structures containing arrays of colloidal quantum dots CdSe (b)

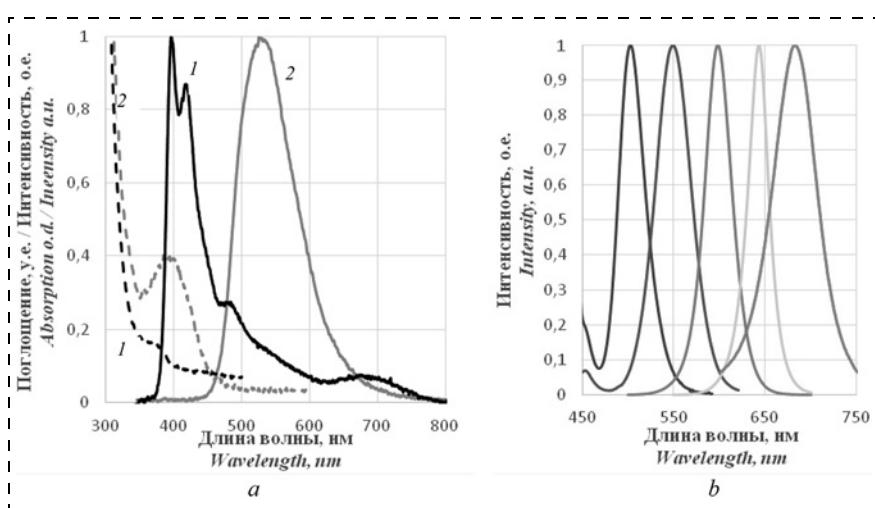


Рис. 4. Спектры поглощения (штриховые линии) и люминесценции (сплошные линии) органических слоев в составе структуры ИТО/ТПД/ККТ/Аlq₃/Ме (а) и спектры люминесценции массивов коллоидных квантовых точек различного размера (б)

Fig. 4. Absorption (dotted lines) and luminescence (solid line) of the organic layers composed the structure of ITO/TPD/TCS/Alq₃/Me (a) and the luminescence spectra of colloidal arrays of quantum dots of varying size (b)

ределить коэффициенты, задаваемые начальной концентрацией частиц в растворе, их эффективностью люминесценции, а также влиянием на эти параметры методик осаждения массивов частиц, используемой подложки и последующего отжига. Также рассмотрены процессы взаимодействия наночастиц различного типа, входящих в состав массива. Это позволило создать люминофорные покрытия, коэффициент цветопередачи в которых CRI > 98. На основе созданных покрытий были разработаны структуры, соответствующие эталонам свечения с цветовыми температурами 6504 и 5500 K, а также солнечному излучению на поверхности Земли. На рис. 2, б представлен спектр люминесценции структуры с цветовой температурой 5500 K.

ККТ перспективны как материалы, модифицирующие и улучшающие параметры OLED-структур. В работе были созданы структуры на основе полимерных и маломолекулярных органических слоев (рис. 3), в часть которых были внесены массивы коллоидных квантовых точек CdSe различного размера. В качестве подложки использовалось стекло или кварц с нанесенным контактным слоем оксида индия-олова. На него методом ваку-

умного осаждения или центрифугированием наносился транспортный слой TPD или PEDOT:PSS. В качестве основного слоя использовался Alq₃. Верхним контактом служил металлический слой (Mg, Al), создаваемый методом вакуумного резистивного напыления.

Графики поглощения и люминесценции слоев структуры приведены на рис. 4, а. Цифрами 1 и 2 обозначены графики для TPD и Alq₃ соответственно. Внесение массива коллоидных квантовых точек изменило зонную диаграмму структуры, улучшив собираемость носителей заряда в ее активной области. Спектры люминесценции массивов ККТ показаны на рис. 4, б. Включение квантовых точек в состав слоев позволило в 1,5...2 раза повысить параметры люминесценции и управлять спектром их излучения в соответствии с изменением размера точек, внесенных в массив. Показано, что при использовании массивов ККТ может быть получена люминесценция в расширенном диапазоне длин волн (от 450 до 750 nm).

Работа выполнена в рамках НИР проектной части государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, проект № 16.1307.2014K.

Список литературы

- Shirasaki Y., Supran G. J., Bawendi M. G., and Bulovic V. V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies // Nature Photonics. 2013. Vol. 7. P. 13–23.
- Mazing D. S., Matyushkin L. B., Aleksandrova O. A. et al. Synthesis of cadmium selenide colloidal quantum dots in aquatic medium // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Vol. 572. P. 012028.
- Burda C., Link S., Mohamed M., El-Sayed M. The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching // Journal of Physical Chemistry B. 2001. Vol. 105, N. 49. P. 12286–12292.
- Mikhailov I. I., Tarasov S. A., Lamkin I. A. et al. The luminescence properties of colloidal quantum dots // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 643, P. 012080.
- Mikhailov I. I., Tarasov S. A., Solomonov A. V. et al. The investigation of the luminescence properties of colloidal quantum dots based on cadmium chalcogenides // Functional materials. 2014. Vol. 21, N. 2. P. 142–145.
- Tarasov S. A., Aleksandrova O. A., Lamkin I. A. et al. Luminescence Properties of Si-Containing Porous Matrix–PbS Nanoparticle Systems // Semiconductors. 2015. Vol. 49, N. 13. P. 1710–1713.
- Tarasov S. A., Aleksandrova O. A., Maksimov A. I. et al. Study of the Self-Organization Processes in Lead Sulfide Quantum Dots // Semiconductors. 2014. Vol. 48, N. 13. P. 1729–1731.
- Tarasov S. A., Gracheva I. E., Gareev K. G. et al. Atomic Force Microscopy and Photoluminescence Analysis of Porous

- Metal Oxide Materials // Semiconductors. 2012. Vol. 46, N. 13. P. 1584–1588.
9. **Rogach A. L., Kornowski A., Gao M.** et al. Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals // Journal of Physical Chemistry B. 1999. Vol. 103, N. 16. P. 3065–3069.
 10. **Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G.** Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies // Annual Reviews of Materials Science. 2000. Vol. 30. P. 545–610.
 11. **Peng X., Wickham J., Alivisatos A. P.** Kinetics of II–VI and III–V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. // Journal of the American Chemical Society. 1998. Vol. 120. P. 5343–5344.
 12. **Klimov V. L.** Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals // Journal of Physical Chemistry B. 2000. Vol. 104, N. 26. P. 6112–6123.
 13. **Murphy C. J., Coffer J. L.** Quantum Dots: A Primer // Applied Spectroscopy. 2002. Vol. 56. P. 16A–27A.
 14. **Nazzal A., Fu H.** Comparative Theoretical Study of the Size Dependent Electronic and Optical Properties in CdS and CdSe Spherical Nanocrystals. // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 2009, V. 6. P. 1277–1289.
 15. **Mikhailov I. I., Tarasov S. A., Solomonov A. V.** et al. The study of CdSe colloidal quantum dots synthesized in aqueous and organic media // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Vol. 572. P. 012029.

S. A. Tarasov, Ph. D., Associate Professor, SATarasov@mail.ru, **I. I. Mikhailov**, Post-Graduate Student, iimihalov@gmail.com, **E. M. Stepanov**, Student, stepanovem2015@mail.ru, **D. V. Vylegzhannin**, Student, dvylegzhannin@mail.ru, **M. O. Gurevich**, Student, mikhail.gurevich@yandex.ru, **L. I. Kozlovich**, Student, luba.kozlovich@mail.ru, **A. V. Korneyeva**, Student, korneich94@mail.ru, **P. O. Tadtayev**, Student, tadtayevpavel@gmail.com, **A. V. Solomonov**, D. Sc., Professor, a.v.solomonov@yandex.ru, St. Petersburg Electrotechnical University LETI, St. Petersburg

Luminescent Properties of the Structures Containing Arrays of the Colloidal Quantum Dots of CdS, CdSe/ZnS and CdZnSeS/ZnS

The luminescent properties of the arrays of the colloidal quantum dots (CQD) of CdS, CdSe/ZnS and CdZnSeS/ZnS, deposited on glass and other substrates or included in the organic emitting structures (OES) were investigated. The sizes of CQD corresponding to different luminescence peak energies were determined. CQD phosphor coating with CRI > 98 was developed. The ITO/TPD/CQD/Alq₃/Me structures were created and a significant improvement of the luminescence parameters was demonstrated.

Keywords: colloidal quantum dots, luminescence, organic luminescence structures

Colloidal quantum dots (CQD) are considered among the most promising nanomaterials for electronics [1]. Among the benefits, typical to the nano-sized particles, the CQD can be created by using a relatively simple and inexpensive colloidal synthesis methods [2]. The most important features of these particles are their high luminescent properties with good stability to external electromagnetic and thermal effects [3]. This makes them promising for creating and optimizing the phosphor coating properties of organic light-emitting diodes, amplifiers and oscillators, as well as the other radiating structures [4]. From this point of view, it is the actual to study CQD luminescent properties, as well as arrays of such nanoparticles deposited on substrates of various types.

The article studies CQDs of such types: CdS, CdSe/ZnS and CdZnSeS/ZnS. The presence of the wide-gap shell of ZnS allows to increase the resistance CQD to oxidation, significantly increase the luminescence quantum yield by reducing the concentration of surface defects [5]. The substrates of various semiconductor and dielectric materials are used as the plates [6], looking to create organic light emitting diode (OLED) and other fluorescent devices. A considerable part of the samples is based on glass and quartz substrates without additional layers. Deposition of points was carried out by centrifugation or microdroplets application using subsequent annealing in an inert environment for some structures [7].

The luminescent properties of the samples were studied and analyzed for their creation, transmission spectra and absorption were studied, the values of the quantum efficiency were determined. The experiments were performed with the

use of the installation [8] on the basis of the diffraction monochromator double-lattice SDL-1, which allows to perform the optical resolution of 0,01 nm; spectrometers of quick scan to ensure conduction of rapid measurement. The set of different pump sources comprising solid state laser with Nd: YAG with the generation of the second harmonic at a wavelength of 532 nm, semiconductor lasers with operating wavelengths 445 and 405 nm, light-emitting diodes with wavelengths from 280 to 360 nm and a mercury lamp were used to study the effect of excitation of the particles on their luminescent properties. A synchronous detection system based on Stanford SR-810 amplifier was used to increase the sensitivity of the apparatus.

The key importance has CQD size because it sets their luminescence characteristics and determines the possibility of introduction of particles into nano-structured surface. The simulation of their properties, taking into account emerging excitonic effects was made to determine the particle's size in the samples and their energy states. One of the commonly used methods of determining the CQD size is to analyze the position of the first peak in the absorption and luminescence spectra. Analysis of the experimental data [9–12] obtained by transmission electron microscopy revealed two variant of luminescence wavelength dependence upon the particle size (fig. 1). The modeling showed that the first dependence variant (line 1) can best be described in the effective mass approximation, taking into account the emergence of exciton in the quantum dot of Wannier-Mott, and the Coulomb inter-

action between the charge carriers. In this case, the energy of the emitting photon can be determined by the formula [13]:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R},$$

where E_g — the width of the forbidden zone of the bulk material; R — radius of the quantum dot; m_e and m_h — effective mass of an electron and a hole; e — electron charge; ϵ — dielectric constant of the medium; ϵ_0 — electric constant. This approach made it possible to get the results for particles with diameters of not less than 1,6 nm. For a number of other experimental data, a simplified approximation fits best (line 2), at which the electron-hole interaction is negligible [14]. This approach allows to use the modeling for the particles with sizes ranging from 0,6 to 4,2 nm. The observed difference between the dependences of the luminescence wavelength from the particle size R can be explained by the presence of the interaction between the CQDs. From this point of view, the most appropriate option for the shell structures is the second type of dependence.

CQD deposition techniques on the substrate were practiced, allowing to preserve their high emission properties without significant loss of luminescence efficiency for all particles. Some samples deposited nonenveloped CQDs showed the presence of additional emission peak in the long-wavelength part of the spectrum [15], that explained by the influence of transitions involving the surface states. The existence of this peak should recognize the lack of material. However, the effect of this is used to create low-component white luminescence coatings (fig. 2, a). Color options of such coatings are similar to those of white LEDs based on InGaN.

Simulation of the properties of CQD combined arrays containing nanoparticles of various compositions and sizes was made to improve the color characteristics and the luminescence efficiency of the luminescence layers. Calculations have shown the ability to create luminophors, CRI color rendering index which is almost equal to 100. To create a high CRI index covers a number of experiments, which allowed to determine the coefficients, given the initial concentration of particles in solution, their luminescence efficiency, as well as the influence of the deposition of arrays of particles, the used substrate and subsequent annealing were made. The interaction of different types of nanoparticles that make up the array were also considered. It made possible to create luminophor coatings, which color rendering index $CRI > 98$. The structures corresponding to emission standards with color temperatures of 6504 K, 5500 K (fig. 2, b) and solar radiation on the earth's surface were designed on the base of the established coatings.

CQDs are promising as materials, modifying and improving the parameters of the OLED-structures. We have created structures based on polymers and low-molecular organic layers (fig. 3), some of which contain CdSe CQDs arrays of different sizes. A glass or quartz layer with a contact of indium tin oxide were used as the substrate. The transport layer of TPD or PEDOT: PSS was deposited on it by vacuum deposition or centrifugation. As the base layer Alq_3 was used. The metallic layer (Mg, Al) produced by vacuum sputtering resistive served as upper contact.

The graphs of absorption and luminescence of the structure layers shown in fig. 4, a. The numbers 1 and 2 designate plots for TPD and Alq_3 . Adding the CQD array have changed the band diagram of the structure, improving the collection of

the charge carriers in its active region. The luminescence spectra of CQDs arrays are shown in fig. 4, b. Inclusion of the quantum dots into the layers allowed 1,5...2 fold increase the luminescence parameters and to control their emission spectrum in accordance with change in size of dots included in the array. It is shown that by using CQD, the luminescence can be obtained in an expanded wavelength range (from 450 to 750 nm).

The work was performed as part of R&D project of the state order of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activities, the project N. 16.1307.2014K.

References

1. Shirasaki Y., Supran G. J., Bawendi M. G., and Bulovic V. V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies, *Nature Photonics*, 2013, vol. 7, pp. 13–23.
2. Mazing D. S., Matyushkin L. B., Aleksandrova O. A. et al. Synthesis of cadmium selenide colloidal quantum dots in aquatic medium, *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, vol. 572, pp. 012028.
3. Burda C., Link S., Mohamed M., El-Sayed M. The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, no. 49, pp. 12286–12292.
4. Mikhailov I. I., Tarasov S. A., Lamkin I. A. et al. The luminescence properties of colloidal quantum dots, *Journal of Physics: Conference Series*, 2015, vol. 643, pp. 012080.
5. Mikhailov I. I., Tarasov S. A., Solomonov A. V. et al. The investigation of the luminescence properties of colloidal quantum dots based on cadmium chalcogenides, *Functional materials*, 2014, vol. 21, no. 2, pp. 142–145.
6. Tarasov S. A., Aleksandrova O. A., Lamkin I. A. et al. Luminescence Properties of Si-Containing Porous Matrix–PbS Nanoparticle Systems, *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 13, p. 1710–1713.
7. Tarasov S. A., Aleksandrova O. A., Maksimov A. I. et al. Study of the Self-Organization Processes in Lead Sulfide Quantum Dots, *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 13, pp. 1729–1731.
8. Tarasov S. A., Gracheva I. E., Gareev K. G. et al. Atomic Force Microscopy and Photoluminescence Analysis of Porous Metal Oxide Materials, *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 13, pp. 1584–1588.
9. Rogach A. L., Kornowski A., Gao M. et al. Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, no. 16, pp. 3065–3069.
10. Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Annual Reviews of Materials Science*, 2000, vol. 30, pp. 545–610.
11. Peng X., Wickham J., Alivisatos A. P. Kinetics of II–VI and III–V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, vol. 120, pp. 5343–5344.
12. Klimov V. L. Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 26, pp. 6112–6123.
13. Murphy C. J., Coffer J. L. Quantum Dots: A Primer, *Applied Spectroscopy*, 2002, vol. 56, pp. 16A–27A.
14. Nazzal A., Fu H. Comparative Theoretical Study of the Size Dependent Electronic and Optical Properties in CdS and CdSe Spherical Nanocrystals, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2009, vol. 6, pp. 1277–1289.
15. Mikhailov I. I., Tarasov S. A., Solomonov A. V. et al. The study of CdSe colloidal quantum dots synthesized in aqueous and organic media, *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, vol. 572, p. 012029.

Р. Д. Тихонов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru,
С. А. Поломошнов, канд. техн. наук, нач. лаб., **Д. В. Горелов**, мл. науч. сотр.,
Ю. В. Казаков, мл. науч. сотр., **А. А. Черемисинов**, канд. техн. наук, зам. нач. лаб.,
НПК "Технологический центр" МИЭТ, г. Москва

ВАРЬИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ

Поступила в редакцию 30.05.2016

Разработана технология локального электрохимического осаждения из хлоридного электролита и получены пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ с магнитными свойствами, аналогичными свойствам объемных образцов, равномерные по толщине и с малыми напряжениями без высокотемпературного отжига. Оптимальные магнитные свойства пленок пермаллоя с составом $Ni_{81}Fe_{19}$ получаются при электроосаждении с образованиемnanoструктур и учете влияния магнитного поля Земли. В магнитополупроводниковых интегральных микросистемах пленки пермаллоя используются для усиления магнитного поля и повышения чувствительности магниточувствительного элемента.

Ключевые слова: электролит, пермаллой, электрохимическое осаждение, магнитные свойства

Введение

Магнитополупроводниковые микросистемы [1] в своем составе используют пассивные элементы усиления магнитного поля — концентраторы, значительно повышающие индукцию магнитного поля в локальной области магниточувствительного элемента, что позволяет в несколько раз повысить чувствительность к магнитному полю и расширить области их применения.

Для создания миниатюрных концентраторов магнитного поля используют магнитомягкие материалы с минимальной коэрцитивностью. Наиболее распространенным материалом для концентраторов является пермаллой [2], который формируется путем электрохимического осаждения в локальные области, ограниченные фоторезистивной маской.

Зависимость состава и магнитных свойств пленок пермаллоя от режима осаждения

Магнитные свойства пленок пермаллоя исследовались в зависимости от условий осаждения в электрохимической установке. Электролит в гальванической ванне перемешивался магнитной мешалкой, и при этом автоматически поддерживалась температура. Анод из никелевой фольги и катод с никелевым кольцевым электродом, контактирующим с металлизированной никелем площадкой кремниевой пластины, располагаются вертикально.

Скорость осаждения и состав пермаллоевой пленки зависят от плотности тока, протекающего через области катода, ограниченные фоторезистивной маской. При составлении раствора хлоридного электролита отношение атомов никеля и железа в нем равно 4,26 (определяется отношением молярных масс указанных элементов в используемых солях), что соответствует отношению тех же элементов в сплаве $Ni_{81}Fe_{19}$. Экспериментально установлено, что при выбранном соотношении содержания солей никеля и железа (C_{Ni}/C_{Fe}) увеличение их концентрации мало изменяет pH. Регулировка pH проводится добавлением соляной кислоты в состав электролита. Осаджение из хлоридного электролита с соляной кислотой показало, что электролит при $pH = 1,7 \pm 0,2$ не содержит шлама, пленка не загрязняется осадками железа и серы, электролит стабильный и дает высокую скорость роста пленок.

Изменение скорости осаждения при высокой температуре электролита уменьшает зависимость состава пленок от плотности тока (рис. 1), что позволяет регулировать состав в достаточно узком диапазоне изменения тока для получения пленок, близких по составу к пермаллою $Ni_{81}Fe_{19}$, т.е. для конгруэнтного осаждения при плотности тока на катоде 26 mA/cm^2 и при скорости осаждения 320 нм/мин.

С изменением состава пленки изменяются магнитные свойства. На рис. 2, a представлены зависимости удельной намагниченности B/h (h — толщина пленки пермаллоя) и коэрцитивной силы H_C от содержания железа в пленке пермаллоя Fe. При скорости 200 нм/мин и содержании железа 12 % кривые намагничивания на рис. 2, b имеют характер, соответствующий двум фазам Ni и Ni_3Fe . При скорости 320 нм/мин и содержании железа 19 % кривые намагничивания на рис. 2, c имеют характер, соответствующий одной фазе $Ni_3Fe(Ni)$ с растворенным никелем. Фрагмент фазовой диаграммы

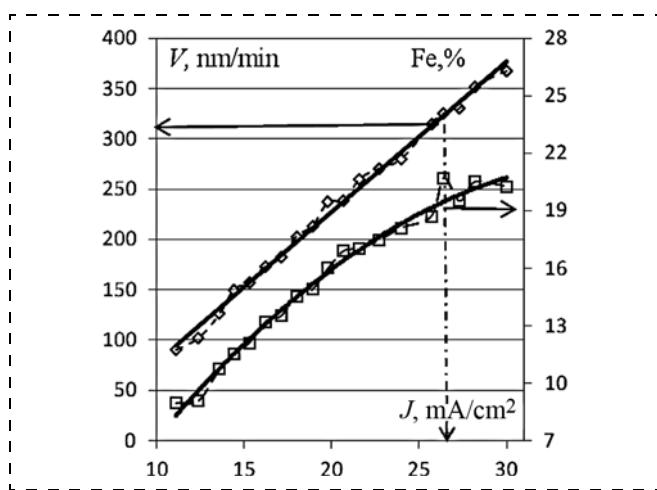


Рис. 1. Зависимость скорости V электрохимического осаждения и содержания железа Fe пленок пермаллоя от плотности тока J в хлоридном электролите с $C_{Ni}/C_{Fe} = 4,26$ при температуре 70 °C, pH = 1,9

Fig. 1. Dependence of speed V of the electrochemical sedimentation and content of iron Fe of the permalloy films on the density of current J in the chloride electrolyte with $C_{Ni}/C_{Fe} = 4.26$ at 70 °C, pH = 1,9

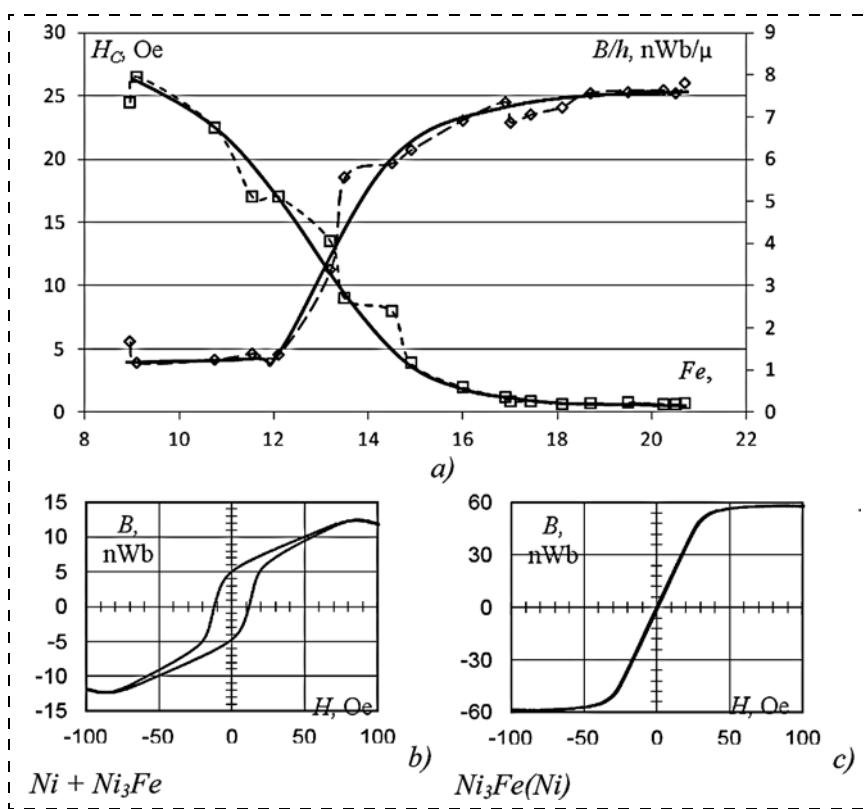


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности пленок B/h и коэрцитивной силы H_C от содержания железа Fe в пленке пермаллоя (a); зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для образцов с содержанием железа 12 % (b), 19 % (c)

Fig. 2. Dependences of the specific magnetization of films B/h and coercion force H_C on the content of iron Fe in a permalloy film (a); dependence of magnetization on the magnetic field on the content of iron of 12 % (b), 19 % (c)

сплава никель–железо согласно [3] приведен на рис. 3. На фазовой диаграмме видно, что состав 11 % Fe лежит на границе растворимости Ni в Ni_3Fe и никель может выделяться в отдельную фазу.

Характерная особенность кривой намагничивания пленок пермаллоя — излом возникает при содержании железа менее 18 %. Нелинейность преобразования позволяет при необходимости использовать ее для коррекции преобразования нелинейности датчика и получения линейности преобразования микросистемы датчик — формирователь магнитного поля.

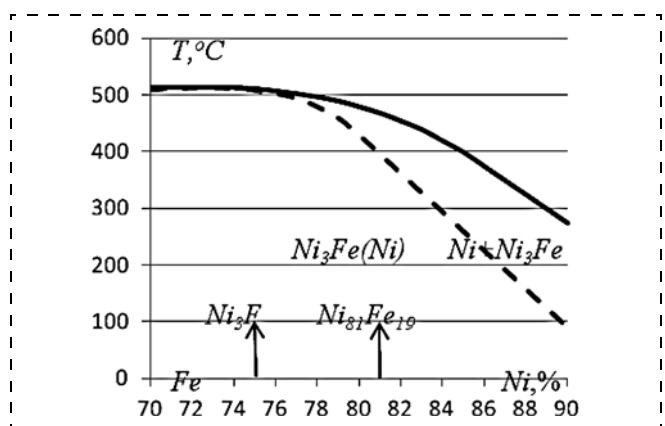


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы сплава Ni–Fe

Fig. 3. A fragment of the phase diagram of Ni–Fe alloy

Состав и магнитные свойства пленок пермаллоя зависят от pH электролита. Уменьшение pH ниже 1,5 приводит к образованию в осадке двух фаз никеля и железа, при этом кривые намагничивания имеют большую коэрцитивную силу и малую индукцию намагничивания. Магнитные свойства пленок толщиной 13 мкм иллюстрируются на рис. 4 кривыми зависимости индукции намагничивания для пленок пермаллоя, осажденных на кремниевую пластину в виде локальных областей и полученных в одинаковых условиях, но в электролитах с pH, равными 1,7 (рис. 4, a) и 1,3 (рис. 4, b). Разный вид кривых на рис. 4 (кривая a соответствует содержанию железа в пленке 19 %, b — 11 %) говорит об изменении соотношения содержания никеля и железа, о зависимости магнитных свойств пленок пермаллоя от химической природы электроосаждения пленок.

Экспериментально установлено, что при измерении намагничивания в малых полях с индукцией менее 5 Э пленки с составом, близким к 19 % железа, имеют малую коэрцитивную силу — менее 0,2 Э (рис. 5).

Влияние магнитного поля Земли на электроосаждение

В процессе нанесения магнитных покрытий следует учитывать влияние магнитного поля Земли и ориентацию гальванической ванны по отношению к этому полю. Проведено электрохимическое осаждение пермаллоя при выборе ориентации пластин в ванне перпендикулярно и параллельно магнитному полю Земли. При ориентации плоскости катода в виде metallized кремниевой пластины перпендикулярно магнитному полю Земли вдвое снижается анизотропия магнитных свойств пленок пермаллоя в плоскости пластины, существенно более однородной становится морфология поверхности, поверхность пленки ровная и однородная с размером элемента морфологии 5 мкм. При 45°-й ориентации магнитной индукции и пластины наблюдается ячеистая морфология с размером элемента морфологии 150 мкм.

Процесс осаждения пленки происходит не послойно, не за счет столбчатой кристаллизации, а за счет образования наноразмерной зернистой структуры с гладкой поверхностью равномерных по толщине пленок. Образование зерен происходит в жидкой фазе, как в пересыщенном растворе, и потом зерна оседают на поверхности пленки с учетом магнитных моментов зерен и направления магнитной индукции магнитного поля Земли.

Влияние меди на магнитные свойства пленок

Имеется сообщение [4], что небольшая добавка в электролит менее 1 мМ/л солей меди уменьшает коэрцитивную силу пленок пермаллоя с 0,5 до 0,03 Э. Счи-

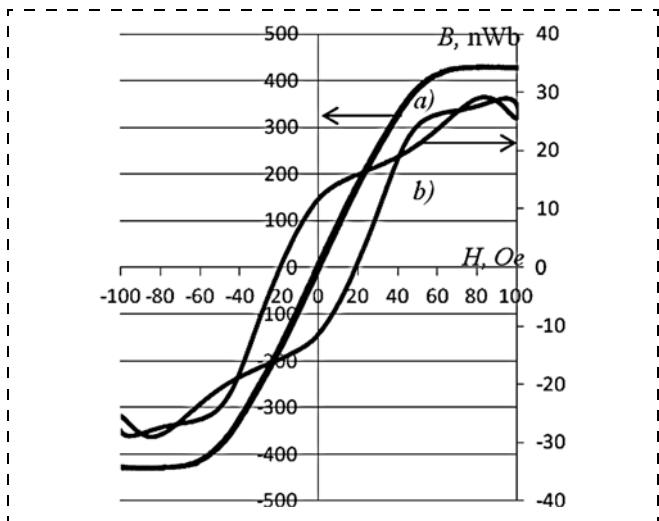


Рис. 4. Зависимость от напряженности магнитного поля намагничивания пленок пермаллоя, полученных при электрохимическом осаждении из хлоридного электролита с $\text{pH} = 1,7$ (а) и $\text{pH} = 1,3$ (б)

Fig. 4. Dependence on the intensity of the magnetic field of magnetization of the permalloy films during electrochemical sedimentation from the chloride electrolyte from $\text{pH} = 1,7$ (a) and $\text{pH} = 1,3$ (b)

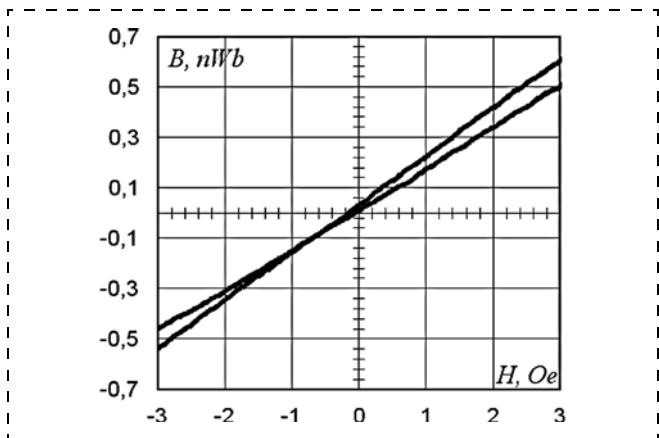


Рис. 5. Зависимость от напряженности магнитного поля намагничивания пленок пермаллоя с содержанием железа 18,7 %, полученных при электрохимическом осаждении из хлоридного электролита с $\text{pH} = 1,9$

Fig. 5. Dependence on the intensity of the magnetic field of magnetization of the permalloy films with the content of iron of 18,7 % during the electrochemical sedimentation from the chloride electrolyte with $\text{pH} = 1,9$

тается, что медь увеличивает постоянство магнитной проницаемости в узких интервалах напряженности магнитного поля, повышает термостабильность и удельное сопротивление.

В целях снижения коэрцитивной силы в пленках пермаллоя с большим содержанием железа проведены эксперименты с добавлением хлорида меди в хлоридный электролит при электрохимическом осаждении. Эксперименты показали, что осаждение из электролита, содержащего $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с дозами 0,73; 1,9; 3,8 мМ/л, влияет на состав пленок — медь вытесняет железо из процесса осаждения. Содержание меди аномально возрастает, а содержание железа уменьшается, соответственно, Fe — 52 % ($\text{Cu} < 1\%$); Fe — 35 % ($\text{Cu} = 5\%$); Fe — 6 % ($\text{Cu} = 21\%$).

Коэрцитивная сила с 3,6 Э в пленке с высоким содержанием железа уменьшается до 1,9 Э при добавке 1,9 мМ/л $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в электролит. Эффект снижения коэрцитивной силы при малой добавке меди в электролит для осаждения пермаллоя подтверждается, но сопровождается ростом дефектов на осаждаемой пленке в виде дендритов на углах областей осаждения пленок пермаллоя на границе с фоторезистом (рис. 6). Состав дендритов мало отличается от состава пленки.

Получение малой коэрцитивной силы в пленках пермаллоя более эффективно при аморфизации структуры, чем при добавке меди.

Как показано на рис. 7, концентратор из 10 мкм пленки электроосажденного пермаллоя, полученного в опти-

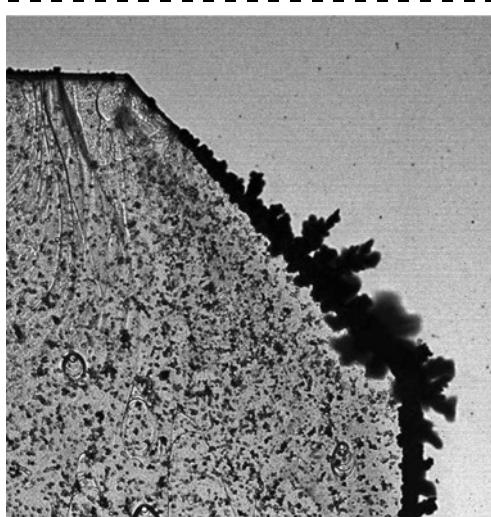


Рис. 6. Дендриты на краях областей осаждения пермаллоя на границе с фоторезистом при добавлении в электролит 1,9 мМ/л $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 6. Dendrites at the edges of the areas of sedimentation of the permalloy on the border with the photoresist during addition in the electrolyte of 1,9 mM/l of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

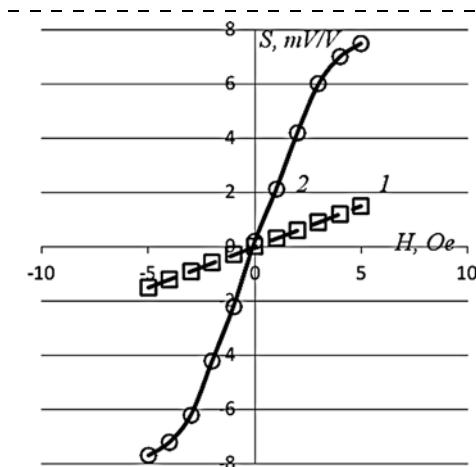


Рис. 7. Зависимость сигнала преобразователя магнитного поля на основе AMP эффекта: 1 — без концентратора; 2 — с пленочным концентратором

Fig. 7. Dependence of a signal of the converter of a magnetic field based on AMP effect: 1 — without the concentrator; 2 — with the film concentrator

мальном режиме, в 5 раз увеличивает чувствительность преобразователя магнитного поля на основе AMP эффекта.

Заключение

В результате проведенных исследований:

- отработан технологический процесс локального электрохимического осаждения из хлоридного электролита и получены пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ с магнитными свойствами, аналогичными свойствам объемных образцов, равномерных по толщине и с малыми напряжениями без высокотемпературного отжига;
- оптимальные магнитные свойства пленок пермаллоя с составом $Ni_{81}Fe_{19}$ получаются при учете влияния магнитного поля Земли и электроосаждении с образованиемnanoструктур;
- в магнитополупроводниковых интегральных микросистемах пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ используются для повышения чувствительности магниточувствительного элемента за счет усиления магнитного поля.

Исследование параметров концентратора магнитного поля проводилось с использованием оборудования центра коллективного пользования "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр". Толщину пленок концентраторов измеряли с помощью анализа микросистем MSA-500. Исследование магнитных характеристик — коэрцитивной силы и потока магнитного поля, определяемого намагниченностью концентраторов в составе пластин, проводилось с использованием установки MESA-200. Исследование состава пле-

ночных концентраторов магнитного поля проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микрорентгеноанализатора PhilipsXL 40.

Результаты исследования доложены на 5-й Международной научно-технической конференции "Технологии микро- и наноэлектроники в микро-наносистемной технике" [5].

Список литературы

1. Амеличев В. В., Абанин И. Е., Аравин В. В., Костюк Д. В., Касаткин С. И., Резнев А. А., Сауров А. Н. Развитие технологий магнитополупроводниковых микросистем // Известия вузов. Электроника. 2015. № 5. С. 505—510.
2. Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А., Генералов С. С., Горелов Д. В., Поломошнов С. А., Казаков Ю. В. Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 3. С. 51—57.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. Справочник. Ред. Н. П. Лякишев, М.: Машиностроение, 1997.
4. Zong B. Y., Han G. C., Zheng Y. K., Guo Z. B., Li K. B., Wang L., Qiu J. J., Liu Z. Y., An L. H., Luo P., Li H. L., and Liu B. Ultrasoft and High Magnetic Moment NiFe Film Electrodeposited From a Cu^{2+} Contained Solution // IEEE Transactions on Magnetics. 2006. Vol. 42, N. 10. P. 2775—2777.
5. Амеличев В. В., Поломошнов С. А., Николаева Н. Н., Тихонов Р. Д., Куприянова М. А. Оптимизация электрохимического процесса осаждения пленок пермаллоя для магнитополупроводниковых микросистем // Доклад 24 на секции "Нанотехнологии микроэлектроники" 5-й Международной научно-технической конф. "Технологии микро- и наноэлектроники в микро-наносистемной технике" 13—15 апреля 2016 г. М.: ИНМЭ РАН.

R. D. Tikhonov, Ph. D., Associate Professor, Senior Researcher, **S. A. Polomoshnov**, Ph. D., Head of Laboratory, **D. V. Gorelov**, Junior Researcher, **Ju. V. Kazakov**, Junior Researcher, **A. A. Cheremisinov**, Ph. D., Deputy Head of laboratory, Technological Center, MIET (Moscow), R.Tikhonov@tcen.ru

Variation of the Magnetic Properties of the Permalloy Films

The technology of the local electrochemical deposition from the chloride electrolyte was developed and permalloy films of $Ni_{81}Fe_{19}$ were obtained with the magnetic properties similar to the 3-D models, even in thickness, with small tensions and without a high-temperature annealing. The optimal magnetic properties of the permalloy films with composition of $Ni_{81}Fe_{19}$ are obtained due to electrodeposition and formation of the nanostructures with account of the impact of the Earth's magnetic field. In the magnetic semiconductor integrated circuits the permalloy films are used to strengthen the magnetic field and increase the sensitivity of the magnetic sensitive element.

Keywords: electrolyte, permalloy, electrochemical deposition; magnetic properties

Introduction

The magnetic semiconductors [1] use in their composition the passive elements for amplification of the magnetic field — the concentrators enhancing the induction of the magnetic field in the local area of the magnetic-sensitive element, in order to raise sensitivity to this field and expand the areas of their application.

For creation of the tiny concentrators of the magnetic field the soft magnetic materials are used with the minimal coercivity. A wide-spread material for the concentrators is the permalloy [2] formed by the electrochemical sedimentation in the areas limited by a photoresistive mask.

Dependence of the composition and magnetic properties of the permalloy films on sedimentation

The magnetic properties of the permalloy films were investigated in an electrochemical installation in different sedimentation conditions. An electrolyte was mixed up in a bath by a magnetic mixer, the temperature was maintained automatically. The anode from a nickel foil and the cathode with a nickel ring electrode contacting with the nickel-metallized platform of a silicon plate, were installed vertically.

The speed of sedimentation and composition of the permalloy films depend on the current density in the areas of the cathode limited by a photoresistive mask. In the solution of

the chloride electrolyte the relation of the atoms of nickel and iron equals to 4,26 (it is determined by the relation of the molar weights of the specified elements in the salts), which corresponds to the relation of the elements in $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ alloy. It was experimentally established, that in the chosen correlation of the content of the salts of nickel and iron ($C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}}$) an increase of their concentration does not change much the level of pH. The pH level is adjusted by adding of the hydrochloric acid to the electrolyte. The sedimentation from the chloride electrolyte with the hydrochloric acid demonstrated that at $\text{pH} = 1,7 \pm 0,2$ the electrolyte did not contain slime, the film was not soiled with the deposits of iron and sulphur, and the electrolyte was stable and it ensured a high growth rate of the films.

Change of the speed of sedimentation at a high temperature of the electrolyte reduces the dependence of the composition on the current density (fig. 1), which allows to control the composition in a narrow enough range of the change of a current for reception of the films close in composition to the permalloy of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, i.e. for a congruous sedimentation at the current density on the cathode of 26 mA/cm^2 and the speed of sedimentation of 320 nm per minute.

With a change of the composition of a film the magnetic properties also change. The dependencies of the specific magnetization B/h (h — is the thickness of a permalloy film) and coercive force H_C on the content of iron in the permalloy film Fe (fig. 2, a). At the speed of 200 nm/min. and the content of iron of 12 % the magnetization curves (fig. 2, b) have the character corresponding to the two phases of Ni and Ni_3Fe . At the speed of 320 nm/min and the content of iron of 19 % the magnetization curves (fig. 2, c) have the character corresponding to one phase of Ni_3Fe (Ni) with a dissolved nickel. A fragment of the phase diagram of a nickel-iron alloy according to [3] is presented in fig. 3. It is visible that the composition of 11 % Fe lays on the border of solubility of Ni in Ni_3Fe , and nickel can be singled out into a separate phase.

A characteristic feature of the curve of magnetization of the permalloy films is a break at the content of iron less than 18 %. The nonlinearity of the transformation allows us to use it for correction of the transformation of nonlinearity of the sensor and reception of linearity of the transformation of a microsystem sensor — magnetic field generator.

The composition and magnetic properties of the permalloy films depend on pH of the electrolyte. Reduction of pH below 1,5 leads to formation of two phases of nickel and iron in a deposit, the magnetization curves have a big coercive force and a small magnetization induction. The magnetic properties of the films with thickness of 13 μm (fig. 4) have the curve dependences of the magnetization induction for the permalloy films, deposited on a silicon plate in the form of the local areas and obtained in identical conditions, but in the electrolytes with pH equal to 1,7 (fig. 4, a) and 1,3 (fig. 4, b). Different kinds of the curves in fig. 4 (curve a corresponds to the content of iron in a film of 19 %, b — 11 %) testify to a change of the correlation of the content of nickel and iron, to dependence of the magnetic properties of the permalloy films on the chemical nature of electrodeposition of the films.

It was experimentally established, that during a magnetization measurement in small fields with induction less than 5 oersted the films with a composition close to 19 % of iron, have small coercitive force — less than 0,2 Oe (fig. 5).

Influence of the magnetic field of the Earth on the electrodeposition

During deposition of the magnetic coatings it is necessary to take into account the influence of the magnetic field of the Earth and orientation of a galvanic bath in relation to it. Deposition of the permalloy was done during selection of the perpendicular orientation of the plates in a bath and parallel to the magnetic field of the Earth. During orientation of a cathode plane in the form of a metallized silicon plate perpendicularly to the magnetic field of the Earth, the anisotropy of the magnetic properties of the permalloy films in a plane of the plate decreases two times, the surface morphology becomes more homogeneous, the film surface becomes even and homogeneous with the size of the element of the morphology of 5 μm . At a 45-degree orientation of the magnetic induction and of the plate, the cellular morphology with the size of an element of the morphology of 150 μm is observed.

The deposition of the films occurs not as a layer by layer process, not due to the columnar crystallization, but due to formation of a nano-sized granular structure with a smooth surface of the films, even by thickness. Formation of the grains occurs in the liquid phase as in a supersaturated solution, and the grains are deposited on the film surface with account of the magnetic moments of the grains and direction of the magnetic induction of the magnetic field of the Earth.

Influence of copper on the magnetic properties of the films

As is known [4], a small additive in electrolyte of less than 1 mM/l of salts of copper reduces the coercive force of the permalloy films from 0,5 down to 0,03 Oe. It is believed that copper increases the constancy of the magnetic permeability in the narrow intervals of intensity of the magnetic field, raises the thermostability and the specific resistance.

In order to decrease the coercive force in the permalloy films with a big content of iron, experiments were done of adding the copper chloride to the chloride electrolyte during the sedimentation. The experiments demonstrated that the sedimentation from the electrolyte containing $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with the doses of 0,73; 1,9; 3,8 mM/l influences the composition of the films — the copper supersedes iron from the sedimentation process. The copper content increases abnormally, while that of iron decreases, Fe — 52 % ($\text{Cu} < 1\%$); Fe — 35 % ($\text{Cu} = 5\%$); Fe — 6 % ($\text{Cu} = 21\%$).

The coercive force with 3,6 Oe in a film with a high content of iron decreases down to 1,9 Oe, if 1,9 mm/l of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is added to the electrolyte. The reduction of the coercive force due to a small additive of copper in the electrolyte for sedimentation of the permalloy proves to be true, but it is accompanied by a growth of defects on a film in the form of dendrites at the corners of the areas of sedimentation of the permalloy films on the border with the photoresist (fig. 6). The composition of the dendrites does not differ much from the film composition.

Obtaining of a small coercive force in the permalloy films is more effective in case of amorphization of the structure, than in case of a copper additive.

A concentrator from 10 μm of a film of the electrodeposited permalloy received in the optimal mode increases 5 times the sensitivity of the converter of a magnetic field on the basis of AMP effect (fig. 7).

Conclusion

As a result of the research works:

- the process of the local electrochemical sedimentation from the chloride electrolyte was developed and permalloy films of Ni₈₁Fe₁₉ were obtained with the magnetic properties similar to the properties of the volume samples, even by thickness and with small tensions without a high-temperature annealing;
- the optimal magnetic properties of the permalloy films with composition of Ni₈₁Fe₁₉ were obtained with account of the influence of the magnetic field of the Earth and electrodeposition with formation of the nanostructures;
- in the magnetic semiconductor integrated microsystems the permalloy films of Ni₈₁Fe₁₉ were used for increase of the sensitivity of the magnetic-sensitive element due to the magnetic field strengthening.

The thickness of the concentrator films was measured by means of MSA-500 microsystem analyzer. The research of the magnetic characteristics — coercive force and the magnetic field flow defined by magnetization of the concentrators in the composition of the plates, was done with the use of MESA-200 installation. The research of the composition of the film concentrators of the magnetic field was done with the help of PhilipsXL 40 energy-dispersive x-ray microanalyzer. The research of the parameters of the magnetic field concentrator was done with the use of the equipment of the collective

use centre of The Functional Control and Diagnostics of the Micro- and Nano-system Technologies on the basis of The Technological Center.

The results of the research are reported in [5].

References

1. Amelichev V. V., Abanin I. E., Aravin V. V., Kostyuk D. V., Kasatkin S. I., Reznev A. A., Saurov A. N. Rasvitie technologiy magnitopoluprovodnikovych microsistem, *Izvestiy vuzov. Elektronika*, 2015, no. 5, pp. 505–510.
2. Tikhonov R. D., Cheremisinov A. A., Generalov S. S., Gorelov D. V., Polomoshnov S. A., Kazakov Iu. V. Poluchenie concentratorov magnitnogo polya s pomoshch'iu electrochemicheskogo osazhdeleniya permalloy, *Nano- i microsistemnaya tekhnika*, 2015, no. 3, pp. 51.
3. *Diagrammiy sostoiyniya dvoinykh metallicheskikh system*, Vol. 2. (Red. N. P. Liyikshev), Moskva: Mashinostroenie, 1997.
4. Zong B. Y., Han G. C., Zheng Y. K., Guo Z. B., Li K. B., Wang L., Qiu J. J., Liu Z. Y., An L. H., Luo P., Li H. L., and Liu B. Ultrasoft and High Magnetic Moment NiFe Film Electrodeposited From a Cu₂ + Contained Solution, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2006, vol. 42, no. 10, pp. 2775–2777.
5. Amelichev V. V., Polomoshnov S. A., Nikolaeva N. N., Tikhonov R. D., Kupriynova M. A. Optimizaciya electrochimicheskogo processa osazhdeleniya plenok permalloi dlya magnitopoluprovodnikovych microsistem, *Doklad 24 sekziy "Nanotekhnologii microelektroniki" 5 mezhdunarodnaiy nauchnotekhnicheskaiy konferenciy "Technologii micro- I nanoelectroniki v micro- nanosistemnoi tekhnike"*, 13–15 april 2016, Moskva, INME RAN.

УДК 546.2 + 537.312

А. А. Шерченков¹, д-р техн. наук., проф., С. А. Козюхин^{2, 3}, д-р хим. наук, проф.,
П. И. Лазаренко¹, канд. техн. наук., ассистент, С. П. Тимошенков¹, д-р техн. наук., зав. каф.,
А. В. Бабич¹, инженер, А. О. Якубов¹, техник, В. В. Калугин⁴, д-р техн. наук., зам. нач. отд.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", г. Москва,
e-mail: aa_sherchenkov@rambler.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Томский государственный университет", г. Томск,
e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

⁴ Акционерное общество "Зеленоградский нанотехнологический центр", г. Москва,
e-mail: viktor118@mail.ru

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК МАТЕРИАЛОВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ Ge—Sb—Te

Поступила в редакцию 09.06.2016

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и вольт-амперных характеристик тонких пленок материалов фазовой памяти на основе Ge₂Sb₂Te₅ и Ge₂Sb₂Te₅, легированного Bi, Ti и In. Установлено наличие трех диапазонов с различной зависимостью между током и напряжением, обусловленных различными механизмами переноса носителей. Исследованы механизмы и кинетика кристаллизации Ge₂Sb₂Te₅ и влияние на них легирования Bi, Ti и In. Наиболее перспективным материалом среди исследованных для применения в устройствах памяти является Ge₂Sb₂Te₅ + 0,5 масс. % Bi.

Ключевые слова: фазовая память, Ge₂Sb₂Te₅, халькогенидные полупроводники, электрофизические свойства, термические свойства, кинетика кристаллизации, легирование

Введение

В настоящее время рынок энергонезависимых запоминающих устройств динамично развивается. При этом наибольшую его долю занимает флэш-память, которая находит широкое применение в относительно недорогих устройствах массового потребления: цифровых фото- и видеокамерах, мобильных телефонах, плеерах и т. д.

Однако несмотря на высокие объемы производства, флэш-память обладает рядом недостатков. Относительно небольшое число циклов записи и стирания (от 10^4 до 10^5) привело к тому, что потребители, интенсивно использующие данный тип запоминающих устройств, столкнулись с проблемой потери информации. Низкая скорость обработки данных существенно ограничивает возможности ее использования, например, в качестве оперативной памяти, а невысокая радиационная стойкость — в космической и военной отраслях. Наконец, флэш-технология практически подошла к физическому пределу уменьшения размера ячеек памяти, что препятствует дальнейшему увеличению плотности записываемой информации.

В связи с этим в последнее время повышенный интерес вызывают работы по созданию устройств энергонезависимой памяти нового поколения — сегнетоэлектрической (*Ferroelectric Random Access Memory* или FRAM), магниторезистивной (*Magnetoresistive Random Access Memory* или MRAM), резистивной (*Resistive Random Access Memory* или RRAM), фазовой (*Phase-change memory* или PCM). Одним из наиболее перспективных видов энергонезависимых запоминающих устройств в настоящее время считается фазовая память [1, 2], которая по ряду показателей либо уже превосходит, либо в перспективе может превзойти существующие и разрабатываемые виды памяти. Более того, она претендует на то, чтобы стать универсальной памятью, сочетающей в себе достоинства энергонезависимой памяти и быстродействующей динамической памяти, обладающей к тому же повышенной радиационной стойкостью.

Принцип действия фазовой памяти основан на обратимом фазовом переходе материала из аморфного состояния в кристаллическое и обратно под действием внешних низкоэнергетических воздействий (лазерного излучения или электрического тока). Переход сопровождается резким изменением оптических и/или электрических характеристик, что дает возможность разделить логические "0" и "1". В электрической фазовой памяти кристаллическое состояние с низким сопротивлением (~кОм) соответствует логической "1", а аморфное состояние с высоким сопротивлением (~МОм) — логическому "0".

За последние несколько лет в технологии фазовой памяти достигнут заметный прогресс. Исследования в области PCM активно ведут ряд компаний, в частности концерны Intel, IBM, Samsung, Philips, ElpidaMemory, STMicroelectronics, Ovonyx. Компания Samsung объявила о производстве микросхем PCM емкостью 512 Мбит для мобильных телефонов. По оценкам, переход от использования флэш-памяти типа NOR на PCM позволит на 30 % снизить уровень энергопотребления и на 40 % — занимаемое пространство [3]. В связи с тем что в России PCM технология отстает, актуальным является ускоре-

ние исследований и разработок, направленных на создание отечественной технологии фазовой памяти.

Однако несмотря на активные исследования и очевидные успехи, достигнутые в последние годы, электрическая фазовая память до сих пор не производится в промышленных масштабах. Объясняется это неотработанностью технологии и наличием специфических требований к материалам и технологии фазовой памяти, зачастую противоречащих друг другу. В результате лишь ограниченный круг материалов пригоден для устройств фазовой памяти. В настоящее время наилучшие параметры устройств фазовой памяти получены на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) [4—6]. Однако свойства GST225 не являются оптимальными как по скорости и температуре кристаллизации, так и по электрофизическим характеристикам.

Одна из проблем технологии фазовой памяти связана с необходимостью повышения скорости обработки данных до уровня, сравнимого с оперативной памятью. Время записи в устройствах фазовой памяти в настоящее время оценивается в 100 нс [7], в то время как в оперативной памяти (*Random Access Memory* или RAM) оно составляет ~10...50 нс [1].

Для дальнейшего совершенствования технологии фазовой памяти необходимо иметь возможность целенаправленно изменять свойства материала. В то же время использование для этого традиционного метода легирования затруднено из-за нечувствительности большинства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), в том числе GST225, к введению примесей.

Для изменения электрофизическими свойств и скорости кристаллизации нами предложено легировать GST225 примесями Bi, Ti и In. Легирующие примеси были выбраны исходя из следующих предположений. Легирование GST225 элементами, изоморфными или изовалентными к Ge, Sb или Te, должно идти по механизму замещения. Использование легирующих элементов с атомными радиусами, близкими к радиусам атомов Ge, Sb или Te, должно вносить наименьшие деформации в матрицу материала. В то же время различие радиусов атомов может привести к модификации матрицы материала. Изменение энергии связей с соседними атомами в результате замещения атомов Ge, Sb или Te легирующей примесью должно приводить к изменению скорости и температуры фазового перехода. Известно, что наличие более слабых связей в материалах приводит к увеличению скорости кристаллизации [8—10]. Введение атома с электроотрицательностью, отличающейся от электроотрицательности атомов Ge, Sb или Te, должно способствовать перераспределению плотности зарядов в матрице GST225 и изменению механизмов переноса носителей заряда. Следует сказать, что в кристаллической решетке GST225 имеется до ~20 % вакансий в подрешетке Ge и Sb. В связи с этим легирующий элемент может занимать в решетке GST225 положения как атомов, так и вакансий, различным образом влияя на свойства материала.

Bi и Ti являются изоморфными и изовалентными элементами с Sb и Ge, в то же время In и Sb находятся в одном периоде Периодической системы и имеют близкие атомные радиусы, что позволяет предположить прохождение легирования по механизму замещения. Кроме

того, тонкие пленки Ti и TiN используются в качестве контактных слоев к программируемым материалам в ячейках фазовой памяти [11, 12], что может привести к непреднамеренному легированию и требует исследования влияния на кинетику кристаллизации и электрофизические свойства.

В связи с вышесказанным целью данной работы явилось изучение влияния легирования Bi, Ti и In на электрофизические свойства и кинетику кристаллизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Экспериментальная часть

Синтез материалов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ без легирующих примесей и с содержанием 0,5 масс. % Bi, Ti и In проводился из материалов полупроводниковой степени чистоты [13]. Выбор концентрации примесей обусловлен тем, что ранее нами было показано, что введение в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ малых концентраций Bi, Ti и In (0,5...1 масс. %) сопровождается аномальным изменением многих свойств [14–17].

Осаждение тонких пленок осуществлялось с помощью вакуумно-термического испарения синтезированного материала. Температура подложки во время осаждения не превышала 50 °C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) (Rigaku D/MAX, Cu K α , $\lambda = 0,15481$ нм) показал, что нелегированный синтезированный материал имеет тригональную модификацию $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Введение Bi приводит к появлению тригональной модификации $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, что указывает на замещение Sb висмутом. Осажденные слои имели аморфную структуру. Отжиг тонких пленок при температурах выше 150 °C приводил к кристаллизации слоев.

Исследования с помощью методов резерфордовского обратного рассеяния ($E_d = 1,0$ МэВ, $E_\alpha = 2,7$ МэВ, $\varphi = 135^\circ$) и рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ, Samresa) показали, что отклонение состава тонких пленок от заданного не превышало $\pm 5\%$.

Изучение электрофизических характеристик проводилось на планарных образцах, которые представляли собой окисленную Si подложку со сформированными на ее поверхности Al электродами. Поверх межэлектродных промежутков осаждались халькогенидные тонкие пленки, покрываемые в дальнейшем слоем SiO_x . Контроль геометрических параметров проводился на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 и атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-MDT SolverPro. Толщина исследуемых пленок находилась в диапазоне от 60 до 80 нм.

Электрофизические характеристики тонких пленок исследовались на специализированном стенде, представляющем собой двухэлектродную схему на основе блока управления напряжением NI6008 и пикоамперметра KEITHLEY 6486. Измерение температурных зависимостей удельного сопротивления проводилось при напряжении 0,7 В ($E = 1 \cdot 10^3$ В/см) в диапазоне от комнатной температуры до 200 °C при скорости нагрева 1 °C/мин. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследовались в диапазоне 0,1...10 В с шагом 0,1 В и от комнатной температуры до 70 °C с шагом 10 °C.

Изучение механизмов и кинетики кристаллизации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ без легирующих примесей с содержанием Bi, Ti и In 0,5 масс. % проводилось на дифференциальном

сканирующем калориметре (ДСК) Shimadzu DSC-50. При подготовке образцов тонкие пленки сокребались с Si подложки с помощью сапфирового скребка и запрессовывались в Al тигле. Масса навески составляла порядка нескольких миллиграммов. Измерения при температуре от комнатной до 200 °C проходили в потоке азота (20 мл/мин) с использованием различных скоростей нагрева в диапазоне от 5 до 90 °C/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (см. третью сторону обложки) и в табл. 1 представлены результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления тонких пленок GST225, легированных Bi, In и Ti, где T_x и T_y — температуры начала и окончания фазового перехода, $\Delta T_n = T_x - T_y$, ρ_a и ρ_c — удельное сопротивление при температуре 20 и 200 °C соответственно.

Измерения температурных зависимостей удельного сопротивления показали, что кристаллизация сопровождается резким уменьшением удельного сопротивления (см. рис. 1), что коррелирует с результатами РФА и АСМ исследований, данными оптических измерений, полученными ранее методом эллипсометрии [18], а также результатами исследования термоЭДС. Соотношение между удельными сопротивлениями материалов в аморфном и кристаллическом состояниях превышает 10^4 (см. табл. 1), что имеет важное значение для надежной работы устройств РСМ.

Полученные температуры начала кристаллизации (T_x) хорошо коррелируют с температурами, определенными методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Измерения ВАХ для тонких аморфных пленок исследуемых материалов в диапазоне температур от 20 до 80 °C показали, что характеристики для всех составов обладают близкими зависимостями. На рис. 2 (см. третью сторону обложки) представлены ВАХ при разных температурах для тонких пленок GST225.

На ВАХ тонких пленок ХСП можно выделить три характерных участка, соответствующих низкой, средней и высокой напряженности электрического поля, указывающих на различные механизмы переноса носителей заряда.

Было установлено, что при низкой напряженности электрического поля ($E < 10^3$ В/см) омические зависимости наблюдаются для всех исследуемых соединений.

Таблица 1
Характеристики исследованных тонких пленок

Table 1

Characteristics of the investigated thin films

Состав <i>Composition</i>	$T_x - T_y$, °C	ΔT_n , °C	ρ_a , $\Omega \cdot \text{cm}$	ρ_c , $\Omega \cdot \text{cm}$	ρ_a/ρ_c
	$\rho \sim T$				
GST225	132...139	7	$2,8 \cdot 10^4$	1,0	$2,8 \cdot 10^4$
GST225 + 0,5 mass. % Bi	140...143	3	$2,5 \cdot 10^5$	0,8	$3,1 \cdot 10^5$
GST225 + 0,5 mass. % Ti	127...140	13	$5,1 \cdot 10^5$	4,6	$1,1 \cdot 10^5$
GST225 + 0,5 mass. % In	136...153	17	$1,1 \cdot 10^5$	1,9	$5,8 \cdot 10^4$

Нелинейная зависимость тока от напряжения при средней напряженности поля ($10^3 < E < 10^4$ В/см) может быть описана степенной зависимостью, характерной для токов, ограниченных пространственным зарядом. В области высоких полей ($E > 10^4$ В/см) наблюдалась экспоненциальная зависимость. Механизм Пула — Френкеля, перенос носителей заряда по делокализованным состояниям, а также переколяционная проводимость являются возможными причинами данной нелинейности ВАХ. Для уточнения механизмов переноса носителей заряда в области высоких полей необходимо провести дополнительные исследования.

Полученные ДСК кривые для исследованных составов при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ представлены на рис. 3. Характеристики пиков кристаллизации указаны в табл. 2.

Пики процесса кристаллизации аморфных пленок, которые анализировались в данной работе, находятся в диапазонах $140\ldots150^{\circ}\text{C}$ для GST225, $163\ldots174,2^{\circ}\text{C}$ для GST225 + 0,5 масс. % Bi, $135,9\ldots150,3^{\circ}\text{C}$ для GST225 + 0,5 масс. % Ti, $144,2\ldots157,1^{\circ}\text{C}$ для GST225 + 0,5 масс. % In.

Для изучения механизмов и кинетики кристаллизации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и влияния на них легирования Bi, Ti и In применялась методика, предложенная нами в работе [19]. При этом для описания кинетики фазовых переходов использовалось уравнение Колмогорова — Джонсона — Мела — Аврами [20]. В этом случае доля прореагированного вещества или степени преобразования записывается следующим образом:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; t — время; n — кинетический показатель, связанный с механизмами формирования и роста зародышей.

Для термически активируемых процессов константа скорости реакции связана с температурой уравнением Аррениуса:

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

где A — предэкспоненциальный множитель; E_a — эффективная энергия активации; R — газовая постоянная.

Таблица 2

Характеристики пиков кристаллизации для исследованных тонких пленок

Table 2

Characteristics of the crystallization peaks for the investigated thin films

Состав Composition	Характеристики пика кристаллизации Characteristics of the crystallization peaks		
	Начало, $^{\circ}\text{C}$ <i>Beginning, $^{\circ}\text{C}$</i>	Максимум, $^{\circ}\text{C}$ <i>Maximum, $^{\circ}\text{C}$</i>	Конец, $^{\circ}\text{C}$ <i>Termination, $^{\circ}\text{C}$</i>
GST225	140,0	145,3	150,0
GST225 + 0,5 mass. % Bi	163,0	169,1	174,2
GST225 + 0,5 mass. % Ti	135,9	142,9	150,3
GST225 + 0,5 mass. % In	144,2	150,9	157,1

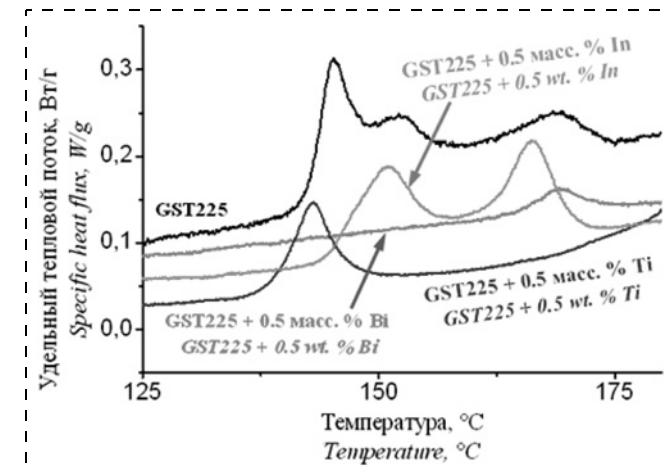


Рис. 3. ДСК кривые для исследованных тонких пленок, измеренные при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Fig. 3. DSC curves for the investigated thin films, measured at the speed of heating of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

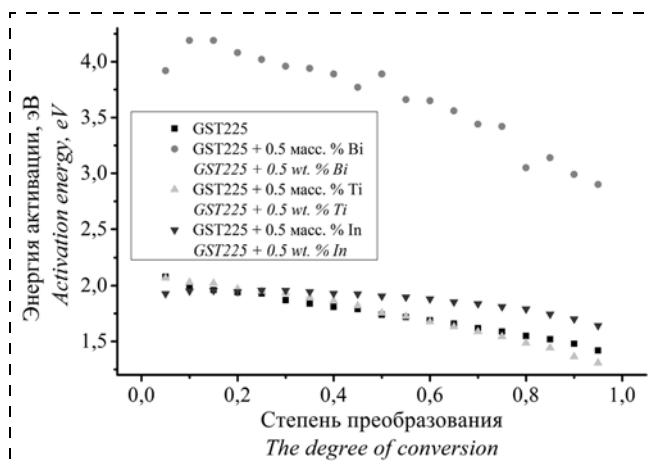


Рис. 4. Зависимости эффективной энергии активации от степени преобразования

Fig. 4. Dependences of the effective energy of activation on the conversion degree

Суть предложенной методики заключается в проведении дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемого материала при разных скоростях нагрева и совместном использовании безмодельных и модельных методов при анализе полученных результатов. В данной работе нами использовались безмодельный изоконверсионный метод Озавы — Флинна — Уолла и модельный метод Коатса — Редфорна [19]. Такой подход позволяет найти эффективную энергию активации и предэкспоненциальный множитель в зависимости от степени преобразования, а также определить модель реакции.

Найденные зависимости эффективной энергии активации от степени преобразования с помощью метода Озавы — Флинна — Уолла представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, энергия активации кристаллизации для всех составов постоянно уменьшается в ходе реакции. Это может быть обусловлено одновременным протеканием двух процессов — зародышеобразования и роста зародышей. Вклад первого процесса уменьшается,

в то время как вклад второго увеличивается. При этом энергия активации для состава GST225 + 0,5 масс. % Ви существенно больше, чем для других составов. Кроме того, для состава с In наблюдается незначительное изменение энергии активации на начальном этапе кристаллизации. Это свидетельствует о более сильном влиянии индия по сравнению с другими материалами на стадию зародышеобразования, замедлении процесса зародышеобразования и запаздывании начала стадии активного роста зародышей.

Согласно полученным с помощью метода Коатса — Редферна результатам наиболее характерными для данного материала оказались модели второго и третьего порядков реакции, для которых принято допущение, что происходит спонтанный рост зародышей без перекрытия [21].

Кроме того, использование найденных с помощью метода Озавы — Флинна значенияй эффективной энергии активации позволило найти значения предэкспоненциального множителя в зависимости от степени преобразования. Установлено, что предэкспоненциальный множитель и энергия активации связаны линейной зависимостью:

$$\ln A = aE_a + b, \quad (3)$$

где a и b — константы.

Такая взаимосвязь параметров A и E_a обусловлена эффектом компенсации [21, 22], характеризующим поведение реакционной системы, при котором увеличение или уменьшение энергии активации частично или полностью компенсируется изменением предэкспоненциального множителя.

Полученные кинетические параметры (эффективная энергия активации, предэкспоненциальный множитель и модель реакции, так называемый кинетический триплет) использовались для оценки возможного времени кристаллизации для исследованных аморфных тонких

пленок (а значит, и времени хранения информации и обработки данных в устройствах фазовой памяти на их основе) по формуле [20]

$$t = g(\alpha)/[A\exp(-E/(RT))], \quad (4)$$

где $g(\alpha)$ — интегральная форма модели реакции.

Расчет проводился с использованием следующих допущений. Для исследованных материалов разница между проводимостями в аморфной и кристаллической фазах составляет 34 порядка [23], но при постепенном изменении содержания кристаллической и аморфной фаз проводимость также меняется постепенно. Нами было сделано предположение, что переход между логическими "0" и "1" происходит при изменении проводимости на 1...2 порядка. Это позволило нам оценить степень преобразования, при которой происходит переход от "0" к "1", по формуле [24]

$$\alpha = (\ln \sigma - \ln \sigma_a) / (\ln \sigma_c - \ln \sigma_a), \quad (5)$$

где σ_a , σ_c — проводимости аморфной и кристаллической фаз; σ — проводимость фазы со степенью преобразования α .

С использованием данного уравнения было рассчитано, что переход между логическими "0" и "1" осуществляется при степени преобразования 0,45. Для данной степени с использованием найденных кинетических параметров были оценены времена кристаллизации для исследованных аморфных тонких пленок по формуле (4). Температурные зависимости времен кристаллизации представлены на рис. 5.

Наиболее медленный процесс кристаллизации с более слабой температурной зависимостью наблюдается для GST225 + 0,5 масс. % In, что коррелирует с отмеченными выше особенностями полученных для этого материала результатов и связывается нами с заметным влиянием зародышеобразования в процессе кристаллизации.

Необходимо отметить значительное отличие зависимости времени кристаллизации от температуры для тонких пленок GST225, легированных 0,5 масс. % Ви. Для данного состава характерно наибольшее время кристаллизации при комнатной температуре, определяющее время хранения информации. При этом время кристаллизации более резко уменьшается с увеличением температуры и при температурах выше 150 °C оно становится заметно меньше, чем для других составов.

Расчеты показывают, что для данного состава время кристаллизации при температуре выше 235 °C составляет менее 50 нс, что сравнимо с временем обработки данных в оперативной памяти. Увеличение температуры приводит к дальнейшему уменьшению времени кристаллизации, и при температурах выше 300 °C можно получить время кристаллизации менее 10^{-11} с, что, однако, меньше теорети-

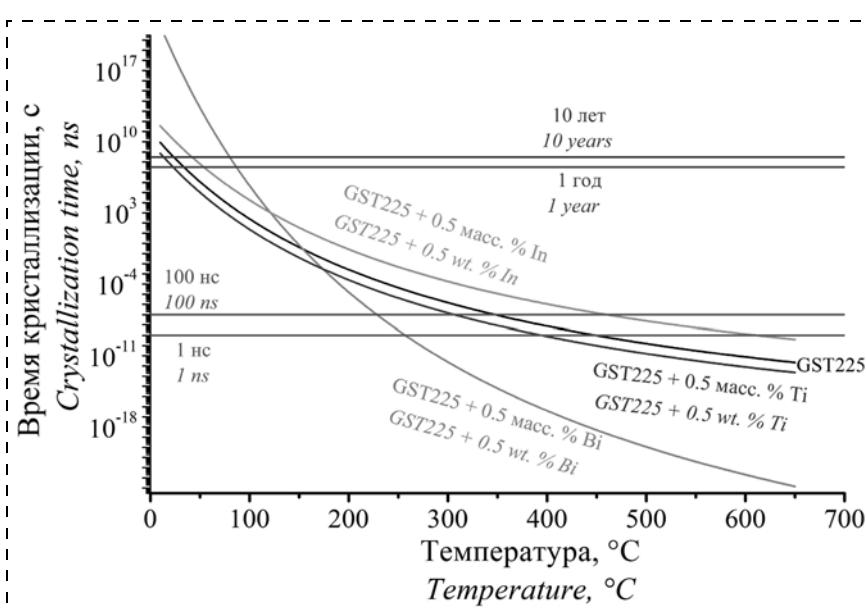


Рис. 5. Зависимости времен кристаллизации от температуры для исследованных тонких пленок

Fig. 5. Dependences of the time of crystallization on the temperature for the investigated thin films

ческого минимума. В связи с этим необходимо иметь в виду, что при таких малых временах определяющую роль начинает играть зародышеобразование, а не рост кристаллитов, которое не подчиняется зависимости Аррениуса. Согласно литературным данным, для ХСП трудно получить материалы фазовой памяти с индукционным периодом менее 10 нс. Это время и следует взять за нижнюю границу при расчете времени кристаллизации этим методом.

Наибольшая температурная чувствительность скорости кристаллизации для GST225 + 0,5 масс. % Bi объясняется наибольшим значением энергии активации.

Заключение

Таким образом, исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и вольт-амперных характеристик тонких пленок материалов фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ без легирующих примесей и с содержанием Bi, Ti и In. Изучено влияние легирования на электрофизические характеристики тонких пленок. Установлено наличие трех диапазонов с различной зависимостью между током и напряжением, обусловленных различными механизмами переноса носителей. Полученные результаты показывают, что электрофизические свойства тонких пленок могут существенно изменяться в результате легирования, что важно для целенаправленной оптимизации технологии фазовой памяти.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы механизмы и кинетика кристаллизации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и влияние на них легирования 0,5 масс. % Bi, Ti и In. С использованием безмодельного изоконверсионного метода Озавы — Флинна — Уолла и модельного метода Коатса — Редферна найдены кинетические параметры, характеризующие процесс кристаллизации, которые использовались для оценки возможного времени хранения информации и обработки данных в устройствах фазовой памяти на основе исследованных материалов. Проведенные оценки свидетельствуют о возможности увеличения скорости обработки данных в ячейках фазовой памяти до уровня, сравнимого с оперативной памятью. При этом наиболее перспективным материалом среди исследованных является $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ + 0,5 масс. % Bi.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (МК-8105.2016.8).

Список литературы

1. Burr G. W., Breitwisch M. J., Franceschini M. et al. Phase change memory technology // *J. Vac. Sci. Techn. B.* 2010. Vol. 28, N. 2. P. 223—262.
2. Raoux S., Weinic W., Ielmini D. Phase change materials and their application to nonvolatile memories // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 240—267.
3. Clarke P. Samsung moves phase-change memory to production. URL: <http://www.EETimes.com> (дата обращения: 22.09.2009).
4. Yamada N. Erasable phase-change optical materials // *MRS Bull.* 1996. Vol. 21, N. 9. P. 48—50.
5. Raoux S., Wuttig M. Phase Change Materials. New York: Springer. 2009. 124 p.
6. Kozyukhin S. A., Novotortsev V. M., Sherchenkov A. A., Timoshenkov S. P. Phase-change memory materials based on system chalcogenides and their application in phase-change random-access memory // *Nanotechnologies in Russia.* 2011. Vol. 6, N. 3—4. P. 227—236.
7. Kryder M. H., Kim C. S. After hard drives — what comes next? // *IEEE T. Magn.* 2009. Vol. 45, N. 10. P. 3406—3413.
8. Kang M. J., Choi S. Y., Wamwangi D. et al. Structural transformation of $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ thin films for phase change nonvolatile memory applications // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 014904-1—014904-6.
9. Lee T., Kim K., Cheong B. et al. Thin film alloy mixtures for high speed phase change optical storage: A study on $(\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4)_{1-x}(\text{Sn}_1\text{Bi}_2\text{Te}_4)_x$ // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 3313—3315.
10. Kolobov A. V., Fons P., Tominaga J. Why DVDs work the way they do: The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge—Sb—Te alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. Vol. 352. P. 1612—1615.
11. Wong H. S.P., Raoux S., Kim S. B. et al. Phase change memory // *Proc. of the IEEE.* 2010. Vol. 98. P. 2201—2227.
12. Raoux S., Burr G. W., Breitwisch M. J. et al. Phase-change random access memory: A scalable technology // *IBM J. Res. & Dev.* 2008. Vol. 52. P. 465—479.
13. Козюхин С. А., Шерченков А. А., Горшкова Е. В. и др. Структурные превращения в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ тонкопленочных материалах для ячеек фазовой памяти // Неорг. матер. 2009. Vol. 45, № 4. P. 408—413.
14. Kozyukhin S., Sherchenkov A., Babich A. et al. Peculiarities of Bi Doping of Ge—Sb—Te Thin Films for PCM Devices // *Can. J. Phys.* 2014. Vol. 92, N. 7/8. P. 684—689.
15. Lazarenko P. I., Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A. et al. Influence of indium doping on the electrical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films for nonvolatile phase change memory devices // *Journal of Physics: Conference Series.* 2016. Vol. 690. P. 012006-1—012006-6.
16. Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A., Lazarenko P. I. et al. Influence of Ti doping on the properties of Ge—Sb—Te thin films for phase change memory // *Solid State Phenom.* 2016. Vol. 247. P. 30—38.
17. Lazarenko P. I., Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A. et al. Investigation of transport mechanisms in Bi doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films for phase change memory application // *Proc. of SPIE.* 2014. Vol. 9440. P. 944006-1—944006-9.
18. Lazarenko P., Sherchenkov A., Nguyen H. P., Kozyukhin S. Influence of Bi doping on electrical and optical properties of phase change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 2011. Vol. 13, N. 11—12. P. 1400—1404.
19. Sherchenkov A., Kozyukhin S., Babich A. Estimation of kinetic parameters for the phase change memory materials by DSC measurements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. Vol. 117, N. 3. P. 1509—1516.
20. Abu El-Oyoum M. An investigation of the kinetic transformation mechanism of $\text{Ge}_{12.5}\text{Te}_{87.5}$ chalcogenide glass under non-isothermal regime // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. Vol. 357. P. 1729—1735.
21. Brown M. E. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 1. Principles and practice. Amsterdam: Elsevier Science. 1998. 691 p.
22. Львов Б. В. Термразложение твердых и жидкых веществ. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2006. 278 с.
23. Lazarenko P., Sherchenkov A., Kozyukhin S. et al. Electrical properties and transport mechanisms in Ge—Sb—Te thin films // *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 2016. Vol. 18, N. 1—2. P. 50—55.
24. Mehta N., Kumar A. Studies of crystallization kinetics in $a\text{-Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Cd}_x$ and $a\text{-Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Ge}_x$ alloys using D. C. conductivity measurements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. Vol. 83. P. 669—673.

A. A. Sherchenkov¹, D. Sc., Professor., S. A. Kozyukhin^{2, 3}, D. Sc., Professor., P. I. Lazarenko¹, Ph. D., Assistant, S. P. Timoshenkov¹, D. Sc., Head of Department, A. V. Babich¹, Engineer, A. O. Yakubov¹, Technician, V. V. Kalugin⁴, D. Sc., Deputy Head of Department.
¹ National Research University of Electronic Technology, aa_sherchenkov@rambler.ru
² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, sergkoz@igic.ras.ru
³ Tomsk State University, Tomsk, sergkoz@igic.ras.ru
⁴ Zelenograd Nanotechnology Center, viktor118@mail.ru

Electrophysical Properties of the Thin Films of the Phase Memory Materials Based on the Chalcogenide Semiconductors of Ge-Sb-Te System

The article is devoted to the studies of the temperature dependences of the resistivity and current-voltage characteristics of the thin films from the phase memory materials based on the chalcogenide semiconductors of $Ge_2Sb_2Te_5$ and $Ge_2Sb_2Te_5$, doped with Bi, Ti and In. The effect of doping on the electrical properties of the thin films was studied. Three ranges with different current-voltage relationships explained by different carrier transport mechanisms were established. The mechanism and kinetics of crystallization for $Ge_2Sb_2Te_5$ and the effect of doping by Bi, Ti and In were investigated with the use of differential scanning calorimetry. The kinetic parameters characterizing the process of crystallization were evaluated, which made it possible to estimate the number of crystallizations of the amorphous thin films. It was discovered that among the studied materials the most promising for application in the phase memory devices was $Ge_2Sb_2Te_5 + 0,5$ mass. % Bi.

Keywords: phase memory, $Ge_2Sb_2Te_5$, chalcogenide semiconductors, electrophysical properties, thermal properties, crystallization kinetics, doping

Introduction

The market of the non-volatile memories is developing dynamically. Its biggest share is occupied by the flash memory, which finds wide application in the relatively inexpensive devices of mass consumption: digital photo- and video-cameras, mobile phones, players, etc.

Notwithstanding the big volumes of production, the flash memory has a number of drawbacks. A relatively small number of cycles of recording and erasing (from 10^4 up to 10^5) led to the fact that the consumers, who use the given type of memory, face the problem of information loss. Low speed of data processing essentially limits the opportunities of its use, for example, for the main memory, and its low radiation resistance — for the space and military branches. At last, the flash technology has practically approached its physical limit of the size of the memory cells, which hinders the further increase of the density of the recorded information.

In this connection, great interest is aroused by the works for development of the non-volatile memory devices of a new generation — the ferroelectric (*Ferroelectric Random Access Memory* or FRAM), magnetoresistive (*Magnetoresistive Random Access Memory* or MRAM), resistive (*Resistive Random Access Memory* or RRAM), and phase (Phase-change Memory or PCM). One of the promising kinds of the non-volatile memory is the phase-change memory (PCM) [1, 2], which by a number of indexes already surpasses or can surpass in future the existing and presently developed kinds of memories. More than that, there are reasons to believe that it can become a universal memory, combining the advantages of the non-volatile memory and high-speed dynamic memory, and also a high radiation resistance.

The principle of operation of the phase memory is based on a reversible phase transition of a material from an amorphous state into a crystal one and back under the influence of the external low-energy influences (laser radiation or electric current). The transition is accompanied by a sharp change of the optical and/or electric characteristics, which allows us to

separate the logical "0" from "1". In the electric phase-change memory a crystal state with a low resistance ($\sim k\Omega$) corresponds to the logical "1", while the amorphous state with a high resistance ($\sim M\Omega$) — to the logical "0".

The phase-change memory technology has achieved a considerable progress. A number of companies, including Intel, IBM, Samsung, Philips, ElpidaMemory, STMicroelectronics and Ovonyx are involved in PCM research. Samsung announced its manufacture of PCM microcircuits with of 512 Mbit memory for the mobile phones. According to estimates, the transition from the use of NOR to PCM will allow to lower the power consumption by 30 % and reduce the occupied space by 40 % [3]. In Russia the PCM technology lags behind, and acceleration of R&D for creation of the domestic phase memory technology is a topical problem.

Notwithstanding the active research and the achieved success, the electric phase memory is not commercially available. This is explained by imperfection of the technology and the requirements to the materials and technology of the phase-change memory, which frequently contradict to each other. Only a limited circle of materials is suitable for the phase memory devices. The best parameters of the phase memory devices are received on the basis of $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST225) [4–6]. However, the properties of GST225 are not optimal by the speed and temperature of crystallization and the electrophysical characteristics.

One of the issues of the phase-change memory technology is connected with the necessity to increase the speed of data processing up to the level, comparable with the main memory. The recording time in the phase-change memory devices is estimated as 100 ns [7], while in the main memory (*Random Access Memory* or RAM) it equals to ~ 1050 ns [1].

For improvement of the phase-change memory technology it is necessary to purposefully change the properties of the materials. At the same time the use of the traditional method of doping is complicated because of the insensitivity of the majority of the chalcogenide glassy semiconductors (CGS), including GST225, to introduction of doping.

In order to change the electrophysical properties and the speed of crystallization we proposed to dope GST225 with Bi, Ti and In, which were chosen on the basis of the following assumptions: doping by the elements, isomorphic or isovalent to Ge, Sb or Te, should proceed according to the substitution mechanism, the use of the doping elements with the atom radii close to those of Ge, Sb or Te should introduce the least possible deformations in the matrix. At the same time, the differences in the atoms' radii can lead to a modification of the matrix of the material. A change of the energy of bonds with the neighboring atoms as a result of replacement of atoms of Ge, Sb or Te with an alloying impurity should lead to a change of the speed and temperature of the phase transition. As is known, the presence of the weaker bonds in the materials leads to an increase of the speed of crystallization [8–10]. Introduction of an atom with the electronegativity differing from the electronegativity of the atoms of Ge, Sb or Te, should promote a redistribution of the density of the charges in the matrix of GST225 and a change of the mechanisms of transfer of the charge carriers. It is necessary to mention, that in the crystal lattice of GST225 there are up to ~20 % of vacancies in the sublattice of Ge and Sb. In this connection, the doping element in a lattice can occupy the positions of the atoms and vacancies, influencing in various ways the properties of a material.

Bi and Ti are isomorphic and isovalent elements with Sb and Ge, while In and Sb are in one period of the Periodic System and have close atomic radii, which allows to assume doping according to the replacement mechanism. Besides, thin films of Ti and TiN are used as contact layers to the programmed materials in the cells of the phase-change memory [11, 12], which can lead to an indeliberate doping and demands research of the influence on the kinetics of crystallization and electrophysical properties.

The aim of the given work was to study the influence of Bi, Ti and In doping on the electrophysical properties and the kinetics of the thin films' crystallization.

Experimental Part

Synthesis of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ without the doping impurities and with content of Bi, Ti and In of 0,5 mass. % was done from the materials of the semi-conductor cleanliness [13]. The choice of the concentrations of the impurities was determined, as it was mentioned earlier, by the fact that introduction of small concentrations of Bi, Ti and In (0,5–1 mass. %) in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is accompanied by an abnormal change of properties [14–17].

The deposition of thin films was carried out with a vacuum-thermal evaporation of the synthesized material. The temperature of a substrate did not exceed 50 °C.

The X-ray-phase analysis (XPA) (Rigaku D/MAX, Cu K_α , $\lambda = 0,15481 \text{ nm}$) demonstrated that an unalloyed synthesized material had a trigonal modification of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Introduction of Bi led to appearance of a trigonal modification of $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ which testified to the replacement of Sb with bismuth. The deposited layers had an amorphous structure. Annealing of the thin films at the temperatures above 150 °C led to a crystallization of the layers.

Research with the help of Reserford backscattering ($E_d = 1,0 \text{ MeV}$, $E_\alpha = 2,7 \text{ MeV}$, $\varphi = 135^\circ$) and X-ray microanalysis (CAMEBAX, Cameca) demonstrated that a deviation of the composition of the thin films from the set one did not exceed ±5 %.

Studying of the electrophysical characteristics was done on the planar samples, which were an oxidized Si substrate with the Al electrodes formed on its surface. Over the interelectrode intervals the chalcogenide thin films were deposited, covered with a SiO_x layer. The geometry control was done with a raster electronic microscope (REM) of Carl Zeiss NVision 40 and an atomic-force microscope (AFM) of NT-MDT SolverPro. The thicknesses of the investigated films were within the range from 60 up to 80 nm.

The electrophysical characteristics of the thin films were investigated on a special stand of a two-electrode circuit on the basis of NI6008 voltage control unit and KEITHLEY 6486 picoamperemeter. Measurement of the temperature dependences of the specific resistance was done at voltage of 0,7 V ($E = 1 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$) within the range from the room temperature up to 200 °C and the speed of heating of 1 C/min. The volt-ampere characteristics (VAC) were investigated within the range from 0,1...10 V with a step of 0,1 V and from the room temperature up to 70 °C with a step of 10 °C.

Studying of the mechanisms and kinetics of crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ without the alloying impurities with the content of Bi, Ti and In 0,5 mass. % was done on Shimadzu DSC-50 differential scanning calorimeter (DSC). During preparation of the samples the thin films were scraped away from Si substrates by a sapphire scraper and were pressed in an Al crucible. The weight of the joint hinge was several milligrams. Measurements from a room temperature up to 200 °C were done in a nitrogen flow (20 ml/min.) with the use of various speeds of heating in the range from 5 up to 90 °C/min.

Results and Their Discussion

Fig. 1 (see 3-rd side of the cover) and table 1 present the research of the temperature dependences of the specific resistance of the thin films GST225 alloyed with Bi, In and Ti, where T_x and T_y are the temperatures of the beginning and termination of the phase transition, $\Delta T_n = T_x - T_y$, ρ_a and ρ_c — specific resistance at temperatures of 20 and 200 °C, accordingly.

Measurements of the temperature dependences of the specific resistance demonstrated, that the crystallization is accompanied by a sharp reduction of the specific resistance, which correlate with the results of XPA and AFM researches, the data of the optical measurements received earlier by the method of ellipsometry [18], and also the results of thermoEMF research. The correlation between the specific resistance of the materials in the amorphous and crystal states exceeds 10^4 , which is important for reliable work of PCM.

The temperatures of the beginning of crystallization (T_x) correlate well with the temperatures determined by the differential scanning calorimetry.

Measurements of VAC of the thin film materials within the range from 20 up to 80 °C demonstrated that characteristics for all the compositions have close dependencies. Fig. 2 (see 3-rd side of the cover) presents VAC at different temperatures for the thin films of GST225. In VAC of CGS thin films it is possible to single out three characteristic sites: low, average and high electric field intensity, pointing to various mechanisms of the charge carriers' transfer.

It was established that at a low field intensity ($E < 10^3 \text{ V/cm}$) the ohmic dependences were observed for investigated compounds. The nonlinear dependence of a current on the voltage at an average field intensity ($10^3 < E < 10^4 \text{ V/cm}$) could be described by a power dependence, characteristic for the currents limited by a space charge. In the high fields ($E > 10^4 \text{ V/cm}$)

an exponential dependence was observed. Poole-Frenkel mechanism, transfer of the charge carriers by the delocalized states and also percolation conductivity are the possible reasons for the given nonlinearity of VAC. Specification of the mechanisms of the charge carriers' transfer in the high fields requires additional researches.

The received DSC curves for the investigated compositions at the speed of heating of 10 °C/min. are presented in fig. 3. Characteristics of the crystallization peaks are presented in table 2.

The crystallization peaks of the amorphous films, which were analyzed in the given work, are within the ranges of 140...150 °C for GST225, 163...174,2 °C for GST225 + + 0,5 mass. % Bi, 135,9...150,3 °C for GST225 + 0,5 mass. % Ti, 144,2...157,1 °C for GST225 + 0,5 mass. % In.

For studying of the mechanisms and kinetics of crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and the influence of doping by Bi, Ti and In the technique proposed by us in [19] was applied. For description of the kinetics of the phase transitions the equation of Kolmogorov-Johnson-Mell-Avramy [20] was used. The share of the reacted substance or the transformation degree is recorded as:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

where k — is a constant of the speed of reaction; t — time; n — kinetic indicator connected with the mechanisms of formation and growth of nuclei.

For the thermally activated processes the constant of the reaction speed is connected with the temperature of Arrhenius equation:

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

where A — is a pre-exponential factor, E_a — effective energy of activation, R — gas constant.

The essence of the proposed methods consists in a differential scanning of the calorimetry of the investigated material at different speeds of heating and joint use of the no-model and model methods for the analysis of the results. In the given work we used the no-model isoconversion method of Ozawa — Flynn — Wall and the model method of Coats — Redfern [19]. This approach allows us to find effective energy for activation and a pre-exponential factor depending on the transformation degree, and also to determine the reaction model.

The discovered dependences of the effective energy of activation on the degree of transformation by means of Ozawa — Flynn — Wall method are presented in fig. 4.

As one can see, the energy of activation of crystallization for all the compositions constantly decreases during reaction. This is due to a simultaneous course of nucleation and growth of the nuclei. The contribution of the former decreases, while the contribution of the latter increases. The energy of activation for GST225 + 0,5 mass. % Bi is essentially more than for the other compositions. For a composition with In an insignificant change of the energy of activation during the initial stage of crystallization is observed. This testifies to a stronger influence of indium in comparison with the other materials on the nucleation, slowing-down of the nucleation and delays of the beginning of the stage of the active growth of nuclei.

According to the results obtained by the Coats-Redfern method, for the material the most typical appeared to be the models of the second and the third reaction order, for which

there was an assumption that the spontaneous growth of the nuclei occurred without overlapping.

Besides, the use the values of the effective energy of activation found by the method of Ozawa — Flynn — Wall allowed us to find the pre-exponential factors depending on the transformation degree. It was established, that the pre-exponential factor and the energy of activation are connected by a linear dependence:

$$\ln A = aE_a + b, \quad (3)$$

where a and b are constants.

Such interrelation of A and E_a is due to the effect of indemnification [21, 22], characterizing the behavior of the reactionary system, at which an increase or reduction of the energy of activation is partially or completely compensated for by a change of the pre-exponential factor.

The received kinetic parameters (effective energy of activation, pre-exponential factor and reaction model — kinetic triplet) were used for estimation of the possible time of crystallization for the investigated amorphous thin films (the time for information storage and data processing in the phase-change memory devices on their basis) under the following formula [20]

$$t = g(\alpha)/[A \exp(-E/(RT))], \quad (4)$$

where $g(\alpha)$ — is the integrated form of a reaction model.

The calculation was done with certain assumptions. For the investigated materials the difference between the conductivities in the amorphous and crystal phases equals to 34 orders [23], but in case of a gradual change of the content of the crystal and amorphous phases, the conductivity varies gradually. We assumed that the transition between the logic "0" and "1" occurs, when the conductivity is changed by 1...2 orders. This allowed us to estimate the transformation degree, at which there was a transition from "0" to "1", according to the following formula [24]:

$$\alpha = (\ln \sigma - \ln \sigma_a)/(\ln \sigma_c - \ln \sigma_a), \quad (5)$$

where σ_a , σ_c — conductivities of the amorphous and crystal phases; σ — conductivity of the phase with transformation degree α .

With the use of the given equation it was calculated, that the transition between the logic "0" and "1" was carried out at the degree of transformation of 0,45. For the given degree with the use of the discovered kinetic parameters the times of crystallization for the investigated amorphous thin films under the formula (4) were estimated. The temperature dependences of the times of crystallization are presented in fig. 5.

The slowest process of crystallization with a weaker temperature dependence was observed for GST225 + 0,5 mass. % In, which correlates with the above features of the results received for this material and, in our opinion, is connected with an appreciable influence of nucleation during the crystallization.

It is necessary to point out the dependence of the time of crystallization on the temperature for the thin films of GST225 alloyed with 0,5 mass. % of Bi. For the given composition the longest time of crystallization is typical at a room temperature, defining the time of information storage. At that, the crystallization time decreases more sharply with an increase of temperature and, when over 150 °C, it becomes considerably less, than for the other compositions.

Calculations show that for the given composition the time of crystallization at over 235 °C is less than 50 ns, which is

comparable with the time of data processing in the main memory. A temperature increase leads to the further reduction of the time of crystallization, and at over 300 °C it is possible to receive the time of crystallization less than 10⁻¹¹ s, which, however, is less than the theoretical minimum. It is necessary to have in mind that at such small time periods the decisive role is played by the nucleation, and not by the growth of the crystalline particles, which is not submitted to the dependence of Arrhenius. According to the literary data, for CGS it is difficult to receive materials of the phase-change memory with the induction period less than 10 ns. Exactly this time should be taken as the bottom level for calculation of the crystallization time by this method.

The greatest temperature sensitivity of the crystallization speed for GST225 + 0,5 mass. % of Bi is explained by the greatest value of the energy of activation.

Conclusion

Thus, the temperature dependences were investigated of the specific resistance and VAC of the thin films of the materials of the phase-change memory on the basis of chalcogenide semiconductors of Ge₂Sb₂Te₅ without the alloying impurities and with a content of Bi, Ti and In. The influence of doping on the electrophysical characteristics of the thin films was studied. The presence of the three ranges with various current-voltage dependences, caused by various mechanisms of the carriers' transfer was established. The results show that the electrophysical properties of the thin films can change essentially as a result of doping, which is important for the purposeful optimization of the phase memory technology.

By means of the differential scanning calorimetry the mechanisms and the kinetics of crystallization of Ge₂Sb₂Te₅ were studied, as well as the influence of 0,5 mass. % of Bi, Ti and In doping on them. By means of the no-model isoconversion method of Ozawa — Flinn — Wall and model method of Coats — Redfern the kinetic parameters were found, characterizing the crystallization and used for estimation of the possible time for storage of information and data processing in the phase-change memory devices based on the investigated materials. The estimations testify to a possibility of increasing the speed of data processing in the cells of the phase-change memory up to the level, comparable with main memory. At that, among the investigated materials the most promising one is Ge₂Sb₂Te₅ + 0,5 mass. % of Bi.

The work was implemented with the support of the Grants Council of the President of the Russian Federation (MK-8105.2016.8).

References

- Burr G. W., Breitwisch M. J., Franceschini M. et al. Phase change memory technology, *J. Vac. Sci. Techn. B*. 2010, vol. 28, no. 2, pp. 223—262.
- Raoux S., Weinic W., Ielmini D. Phase change materials and their application to nonvolatile memories, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, pp. 240—267.
- Clarke P. Samsung moves phase-change memory to production. URL: <http://www.EETimes.com> (data of access: 22.09.2009).
- Yamada N. Erasable phase-change optical materials, *MRS Bull.*, 1996, vol. 21, no. 9, pp. 48—50.
- Raoux S., Wuttig M. Phase Change Materials, New York: Springer. 2009. 124 p.
- Kozyukhin S. A., Novotortsev V. M., Sherchenkov A. A., Timoshenkov S. P. Phase-change memory materials based on system chalcogenides and their application in phase-change random-access memory, *Nanotechnologies in Russia*, 2011, vol. 6, no. 3—4, pp. 227—236.
- Kryder M. H., Kim C. S. After hard drives — what comes next? *IEEE T. Magn.*, 2009, vol. 45, no. 10, pp. 3406—3413.
- Kang M. J., Choi S. Y., Wamwangi D. et al. Structural transformation of Sb_xSe_{100x} thin films for phase change nonvolatile memory applications, *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, pp. 014904-1—014904-6.
- Lee T., Kim K., Cheong B. et al. Thin film alloy mixtures for high speed phase change optical storage: A study on (Ge₁Sb₂Te₄)_{1-x}(Sn₁Bi₂Te₄)_x, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, pp. 3313—3315.
- Kolobov A. V., Fons P., Tominaga J. Why DVDs work the way they do: The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge—Sb—Te alloys, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, pp. 1612—1615.
- Wong H. S. P., Raoux S., Kim S. B. et al. Phase change memory, *Proc. of the IEEE*, 2010, vol. 98, pp. 2201—2227.
- Raoux S., Burr G. W., Breitwisch M. J. et al. Phase-change random access memory: A scalable technology, *IBM J. Res. & Dev.*, 2008, vol. 52, pp. 465—479.
- Kozyukhin S. A., Sherchenkov A. A., Gorshkova E. V. et al. Strukturnye prevrasheniya v Ge₂Sb₂Te₅ tonkoplemenichnikh materialakh dlya yacheek fazovoi pamяти, *Neorg. Mater.*, 2009, vol. 45, no. 4, P. 408—413.
- Kozyukhin S., Sherchenkov A., Babich A. et al. Peculiarities of Bi Doping of Ge—Sb—Te Thin Films for PCM Devices, *Can. J. Phys.*, 2014, vol. 92, no. 7/8, pp. 684—689.
- Lazarenko P. I., Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A. et al. Influence of indium doping on the electrical properties of Ge₂Sb₂Te₅ thin films for nonvolatile phase change memory devices, *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 690, pp. 012006-1—012006-6.
- Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A., Lazarenko P. I. et al. Influence of Ti doping on the properties of Ge—Sb—Te thin films for phase change memory, *Solid State Phenom.*, 2016, vol. 247, pp. 30—38.
- Lazarenko P. I., Sherchenkov A. A., Kozyukhin S. A. et al. Investigation of transport mechanisms in Bi doped Ge₂Sb₂Te₅ thin films for phase change memory application, *Proc. of SPIE*, 2014, vol. 9440, pp. 944006-1—944006-9.
- Lazarenko P., Sherchenkov A., Nguyen H. P., Kozyukhin S. Influence of Bi doping on electrical and optical properties of phase change material Ge₂Sb₂Te₅, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, 2011, vol. 13, no. 11—12, pp. 1400—1404.
- Sherchenkov A., Kozyukhin S., Babich A. Estimation of kinetic parameters for the phase change memory materials by DSC measurements, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 1509—1516.
- Abu El-Oyoun M. An investigation of the kinetic transformation mechanism of Ge_{12.5}Te_{87.5} chalcogenide glass under non-isothermal regime, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, vol. 357, pp. 1729—1735.
- Brown M. E. *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 1. Principles and practice*, Amsterdam, Elsevier Science, 1998, 691 p.
- Lvov V. B. *Termorazlojenie tverdikh i jidkikh veshestv*, SPb. Izd-vo Politekhn. un-ta. 2006. 278 p.
- Lazarenko P., Sherchenkov A., Kozyukhin S. et al. Electrical properties and transport mechanisms in Ge—Sb—Te thin films, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, 2016, vol. 18, no. 1—2, pp. 50—55.
- Mehta N., Kumar A. Studies of crystallization kinetics in α -Se_{80-x}Te₂₀Cd_x and α -Se_{80-x}Te₂₀Ge_x alloys using D. C. conductivity measurements, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2006, vol. 83, pp. 669—673.

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 621.3.049.77

Е. В. Кузнецов¹, нач. лаб., e-mail: kev@tcen.ru, А. С. Сивченко¹, мл. науч. сотр.,
e-mail: asivchenko@yandex.ru, Л. Н. Кессаринский², канд. техн. наук, нач. лаб.,
e-mail: lnkes@spels.ru,

¹ НПК "Технологический центр МИЭТ", г. Москва

² АО "Экспериментальное научно-производственное объединение Специализированные электронные системы", г. Москва

ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАДЕЖНОСТИ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КМОП ИС С ПОМОЩЬЮ ТЕСТОВЫХ СТРУКТУР В СОСТАВЕ ПЛАСТИН

Поступила в редакцию 09.06.2016

Рассмотрены методики, позволяющие с помощью ускоренных измерений тестовых структур в составе пластин выявить основные отказы, определяющие надежность КМОП ИС. Для оптимизации топологии ИС разработан тестовый кристалл, с помощью которого можно оценить надежность и радиационную стойкость ИС в зависимости от топологии тестовых структур. Представлены результаты измерения электромиграции в проводящих шинах и стойкости транзисторов к накопленной дозе.

Ключевые слова: надежность, радиационная стойкость, отказ, металлизация ИС, горячие носители, дефектность, тестовые структуры

Одним из инструментов для анализа основных характеристик надежности КМОП ИС, применяемых на ведущих полупроводниковых фабриках, является непрерывный мониторинг контроля качества технологических процессов с помощью тестирования надежности на уровне пластины (Wafer Level Reliability (WLR)) [1–2]. В данной работе рассмотрен процесс внедрения WLR-мониторинга для анализа характеристик надежности и радиационной стойкости.

Оценка качества технологии изготовления ИС и ее показатели долгосрочной надежности, а также характеристики радиационной стойкости определяются с использованием специально созданных тестовых структур по разработанным методикам.

Основные отказы, определяющие надежность КМОП ИС, можно разделить на следующие:

- пробой подзатворного диэлектрика, вызванный напряженностью электрического поля в нем (TDDB);
- изменение параметров транзисторов, вызванное инъекцией горячих носителей в подзатворный диэлектрик (HCl);
- изменение параметров транзисторов при отрицательном смещении и высокой температуре (NBTI);

- отказы проводящих шин, вызванные электромиграцией (EM);
- сбои в элементах ИС при воздействии тяжелых заряженных частиц (TЗЧ);
- деградация параметров ИС при воздействии ионизирующих излучений.

Для оценки указанных выше отказов по технологии 65 нм нами разработаны и изготовлены тестовые структуры [3]. Они позволяют выявить зависимость радиационной стойкости и времени наработки до отказа от топологических особенностей тестовых структур и в дальнейшем, на основе данных зависимостей, оптимизировать топологию ИС. Тестовые структуры размещены в тестовом кристалле. Исследования тестового кристалла проводят с помощью специально разработанных методик контроля и автоматизированных программ измерений на их основе.

Для оценки надежности металлизации используют разные виды тестовых структур. Например, тестовая структура для определения отказа в 8-м уровне металла (далее — M8), вызванного электромиграцией в проводящейшине, представляет собой длинную шину металла (длина шины $L = 800$ мкм, ширина $W = 3$ мкм,

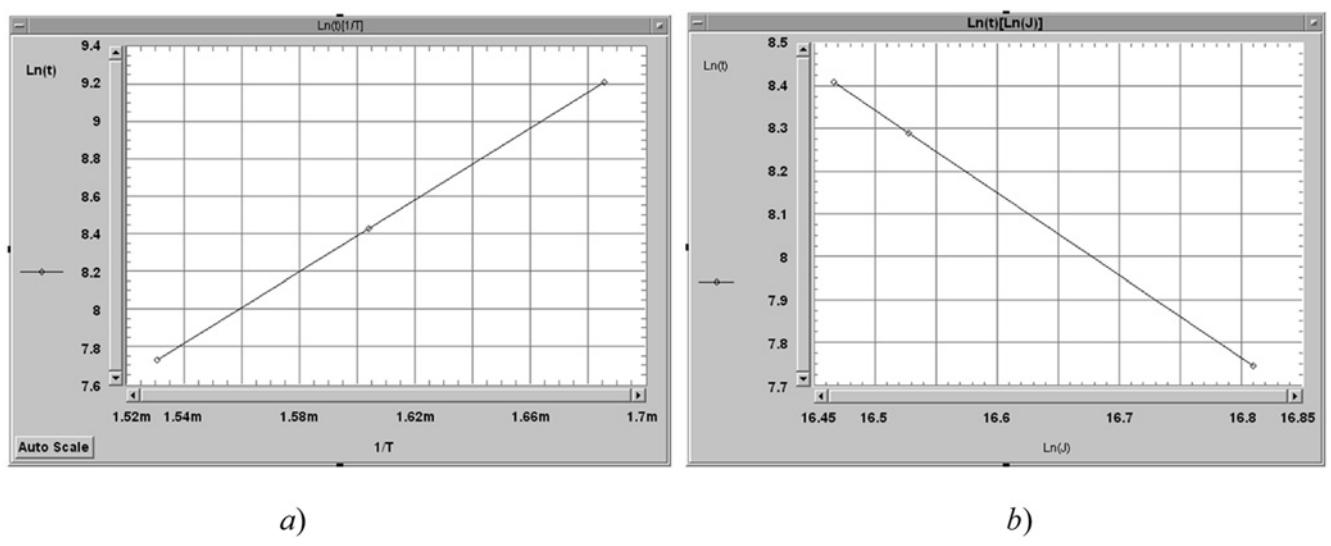


Рис. 1. Расчет параметров энергии активации E_a (а) и расчет показателя плотности тока n (б)

Fig. 1. Calculation of the parameters of the activation energy E_a (a) and the current density indexes n (b)

толщина $d = 1,45$ мкм, поверхностное сопротивление $R_{Sg} = 0,02$ Ом/кв). Данная структура служит для проверки отказа в виде разрыва или закоротки металлизации, вызванных электромиграцией. Отказ металлизации можно описать уравнением Блэка [4]:

$$t_{50} = A \cdot J^{-n} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где J [А/см²] — плотность тока в металлической линии; n — параметр модели для плотности тока; E_a [эВ] — энергия активации процесса электромиграции; T [К] — температура тестовой линии; A — константа; k [эВ/К] — константа Больцмана.

Для оценки времени наработки до отказа шины металла M8 необходимо найти параметры E_a , n , A в уравнении (1). Для расчета E_a надо провести выборку измерений тестовых структур M8 при различных температурах тестовой линии и постоянной плотности тока. Далее необходимо построить зависимость $\ln(t)[1/T]$ и провести ее линейную аппроксимацию (рис. 1, а). Для расчета n проводим выборку измерений тестовых структур M8 при различных плотностях тока и постоянной температуре, строим зависимость $\ln(t)[\ln(J)]$ и выполняем ее линейную аппроксимацию (рис. 1, б). Значения константы A определяются из уравнения (1) с учетом найденных значений E_a и n [5]. Для тестовой структуры M8 найденные значения параметров составили $E_a = 0,82$ эВ, $n = 1,93$, $A = 6,8 \cdot 10^9$.

Таким образом, на основе найденных параметров и уравнения (1) можно определить время наработки до отказа шины металла M8 при различных значениях плотности тока и температуры. Другие отказы КМОП ИС необходимо рассматривать подобным образом с использованием соответствующих тестовых структур.

Радиационная стойкость тестовых структур определяется имитационным воздействием на тестовую струк-

туру и оценкой радиационного отклика параметров структуры на это воздействие. Оценка стойкости по накапленной дозе осуществляется на тестовых структурах, представляющих собой одиночные МОП-транзисторы. На рис. 2 приведены результаты облучения nМОП (длина канала $L = 0,06$ мкм, ширина $W = 1,0$ мкм, толщина подзатворного диэлектрика $d = 1,85$ нм) и pМОП (длина канала $L = 0,28$ мкм, ширина $W = 10$ мкм, толщина подзатворного диэлектрика $d = 5,0$ нм) транзисторов. Облучение проводили в активном режиме, разность потенциалов $U_{СИ}$ в процессе облучения была установлена на уровне 1,0 В для nМОП и -1,0 В для pМОП. При облучении все транзисторы находились в открытом состоянии.

Ток утечки закрытого pМОП увеличился на начальных уровнях воздействия в 5 раз, однако при продолжении облучения уровень утечек стабилизировался и дальнейшее его изменение не превысило 5 %. Это обстоятельство может быть связано с наличием конечного числа "мелких" центров захвата заряда, активируемых уже небольшими уровнями воздействия.

Сдвиг порога отпирания (измеренного по значению тока стока, равного 2 мА) не превысил 200 мВ при уровне радиационного воздействия вплоть до 970 тыс. ед., за исключением nМОП, который характеризуется сдвигом порога около 400 мВ. В данном транзисторе также выявлен выраженный *Rebound*-эффект [6].

Анализ характеристик, полученных в результате измерений, в зависимости от топологии элементов тестовых структур, позволяет подобрать оптимальную конструкцию элементов рабочей ИС, увеличить ее время наработки до отказа и радиационную стойкость. Кроме того, размещая тестовый кристалл совместно с рабочими ИС в составе пластины, можно проводить контроль и аттестацию технологических процессов тех фабрик, на которых изготовлены рабочие ИС. Данные, полученные в ходе контроля, позволяют оценить, какая из фабрик

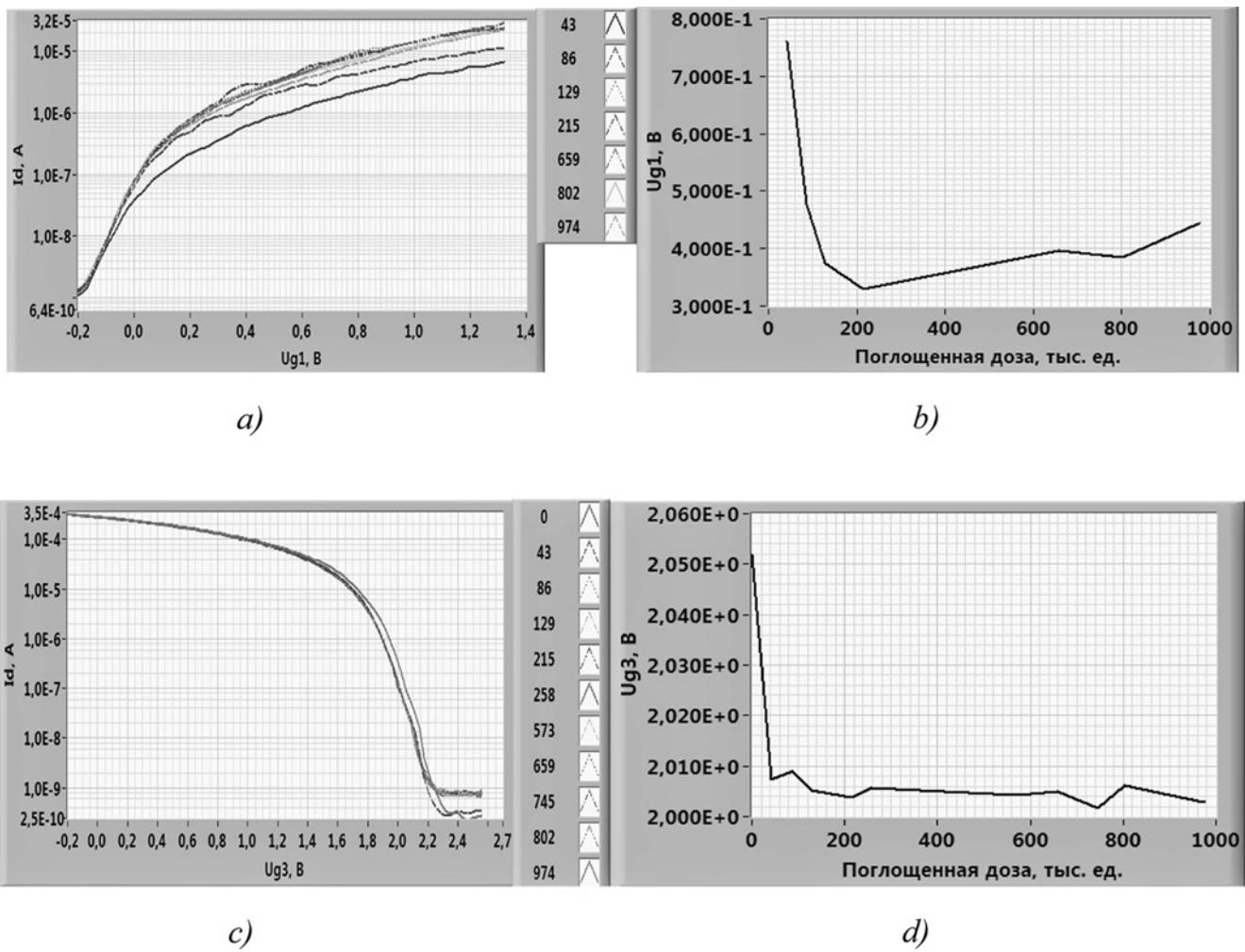


Рис. 2. Сток-затворные ВАХ nМОП (а) и сдвиг порога отпирания nМОП от уровня воздействия (б); сток-затворные ВАХ pМОП (с) и сдвиг порога отпирания от уровня воздействия (д)

Fig. 2. Drain-gate VAC of nMOS (a) and shift of the unlocking threshold of nMOS from the influence level (b); drain-gate VAC of pMOS (c) and shift of the unlocking threshold from the influence level (d)

обеспечивает большую надежность ИС с точки зрения применяемой технологии. Подобного рода контроль позволяет обнаружить и так называемые технологические закладки — злонамеренное изменение технологического маршрута, состава или параметров технологических слоев и материалов в целях снижения надежности ИС. Данные изменения невозможно определить в ходе функционального тестирования, однако при этом долгосрочная надежность ИС может быть многократно уменьшена.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр", при поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" (ГК № 14.574.21.0115, уникальный идентификатор RFMEFI57414X0115).

Список литературы

1. Yap K. L., Yap H. K., Tan Y. C., Lo K. F., Karim M. F. Implementation of FWLR for process reliability monitoring // IEEE IRW 2001. P. 94–96.
2. Papp A., Bieringer F., Koch D., Kammer H., Kohlhase A., Lill A. et al. Implementation of a WLR-program into a production line // IEEE IRW. 1995. P. 49–54.
3. Кузнецов Е. В., Сивченко А. С., Белостоцкая С. О., Ба-саева Т. С. Свидетельство о государственной регистрации топологии № 2015630130 Тестовый кристалл для оценки надежности и радиационной стойкости КМОП ИС с проектными нормами 65 нм, 2015.
4. Jedec Standard JP001.01. Foundry process qualification guidelines". May 2004.
5. Jedec Standard JESD 61A.01. Isothermal Electromigration Test Procedure. October 2007.
6. Oldham T. R., McLean F. B. Total Ionizing Dose Effects in MOS Oxides and Devices // IEEE Transactions on Nuclear Science. June 2003. Vol. 50, N. 3.

E. V. Kuznetsov, Head of Laboratory, kev@tcen.ru, **A. S. Sivchenko**, Junior Researcher, asivchenko@yandex.ru
 Technological Center, MIET, Moscow,
L. N. Kessarinskiy, Ph. D., Head of Laboratory, lnkes@spels.ru,
 Special Electronic Systems Co., Moscow,

Estimation of Characteristics of Reliability and Radiation Resistance of CMOS IC by Using Test Structures in Wafers

The paper presents the methods, which allow measurements using the accelerated test structures in the composition of wafers aimed to determine the basic failures and reliability of CMOS IC. In order to optimize the IC topology a test chip was designed, which made possible evaluation of IC reliability and radiation resistance, depending on the topology of the test structures. For realization of the method implemented within 65 nm technology, test crystals were developed and manufactured. A test chip has different types of the test structures for evaluation of the electromigration of the conductive tracks on various metal levels. Each test structure is focused on one dominating mechanism of a physical failure. The test structures' design envisages employment of highly accelerated measurement techniques, as well as the use of Kelvin scheme for determination of the resistance value. The paper also presents the results of measurements of the electromigration in the conductive resistance buses and durability transistors.

Keywords: reliability, radiation resistance, failure, IC metallization, accumulated dose, single effects, hot carriers, defectiveness, test structures

One of the tools for analysis of the basic characteristics of reliability of CMOS IC in the leading semi-conductor factories is continuous monitoring of the quality of the processes by means of reliability testing at the wafer level (Wafer Level Reliability (WLR)) [1–2]. This work presents the process of introduction of WLR monitoring for analysis of reliability and radiation resistance.

Estimation of the quality of the IC manufacturing techniques and indicators of long-term reliability and also characteristics of the radiation resistance are defined with the use of special test structures in accordance with the developed techniques.

The basic failures defining reliability of CMOS IC can be divided into the following groups:

- breakdown of the gate dielectric caused by the intensity of the electric field in it (TDDB);
- change of the transistors' parameters caused by injection of hot carriers in the gate dielectric (HCl);
- change of the transistors' parameters due to a negative displacement and high temperature (NBTI);
- failures of the conducting planees caused by electromigration (EM);
- failures in the IC elements under the influence of the heavy charged particles (HCP);
- degradation of the IC parameters under the influence of the ionizing radiation.

For estimation of the above failures by technology of 65 nm we developed and manufactured test structures [3]. They allow us to reveal the dependence of the radiation resistance and prefailure life time on the topological features of the test structures, and to optimize the IC topology on the basis of the given dependences. The test structures are placed in a test crystal. The research of the test crystal is done by means of special control techniques and automated programs of measurements on their basis.

For estimation of reliability of metallization various kinds of the test structures are used. For example, a test structure for detection of a failure in the 8th level of metal (M8), caused by electromigration in the conducting plane, is a long metal bus (length $L = 800 \mu\text{m}$, width $W = 3 \mu\text{m}$, thickness $d = 1,45 \mu\text{m}$, surface resistance $R_{Sg} = 0,02 \Omega/\text{sq}$). The given structure serves

for tests of failures in the form of a break or jumper of metallization caused by electromigration. A metallization failure can be described by Black equation [4]:

$$t_{50} = A \cdot J^{-n} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

where $J [\text{A}/\text{cm}^2]$ — current density in a metal line; n — parameter of a model for current density; $E_a [\text{eV}]$ — energy of activation of the process of electromigration; $T [\text{K}]$ — temperature of the test line; A — constant; $k [\text{eV}/\text{K}]$ — Boltzmann constant.

For estimation of the prefailure life time of the buses of metal M8 it is necessary to find E_a , n , A in the equation (1). For calculation of E_a it is necessary to undertake sampling of measurements of the test structures M8 at various temperatures of the test line and constant current density. It is necessary to construct dependence $\ln(t) [1/T]$ and to implement its linear approximation (fig. 1, a). For calculation of n we undertake sampling of measurements of the test structures M8 at various current densities and constant temperature, we construct dependence $\ln(t) [\ln(j)]$ and implement its linear approximation (fig. 1, b). Constant A is determined from the equation (1) with account of the found E_a and n [5]. For the test structure M8 the found parameters were $E_a = 0,82 \text{ eV}$, $n = 1,93$, $A = 6,8 \times 10^9$.

Thus, on the basis of the found parameters and equation 1 it is possible to define the prefailure life time of the bus of metal M8 at various values of the current density and temperatures. Other failures of CMOS IC are considered in a similar way with the use of the corresponding test structures.

The radiation resistance of the test structures is defined by imitation of an influence on it and estimation of the radiation response of the structure parameters on this influence. Estimation of the resistance is done by the accumulated dose and is carried out on the test structures representing single MOS transistors. Fig. 2 presents the results of exposure to radiation of nMOS (channel length $L = 0,06 \mu\text{m}$, width $W = 1,0 \mu\text{m}$, thickness of the gate dielectric $d = 1,85 \text{ nm}$) и pMOS (channel length $L = 0,28 \mu\text{m}$, width $W = 10 \mu\text{m}$, thickness of the gate dielectric $d = 5,0 \text{ nm}$) transistors. Ex-

posure to radiation was done in an active mode, the potential difference U_{CH} in the course of irradiation was established at the level of 1,0 V for *n*MOS and -1,0 V for *p*MOS. During the irradiation all the transistors were in the open state.

The leak current of a closed *p*MOS increased 5 times at the initial levels of influence, however, under the further irradiation the level of the leaks stabilized and its further change did not exceed 5 %. This can be connected with the presence of the final number of the "small" charge capture centers, activated by already small levels of influence.

The shift of the unlocking threshold (measured by the drain current equal to 2 μ A) did not exceed 200 mV at the level of the radiation influence up to 970 thousand units, except for *n*MOS, which was characterized by the threshold shift of nearby 400 mV. In the given transistor an expressed Rebound-effect [6] was also revealed.

Analysis of the received characteristics depending on the topology of the elements of the test structures allows us to select the optimal design of the elements of a working IC, to increase its prefailure life time and radiation resistance. Besides, by placing a test crystal together with the working IC as a part of a wafer it is possible to carry out control and certification of the processes of those factories, at which the working IC are made. The data obtained in the control process allow us to see, which of the factories ensures the highest reliability of IC from the point of view of the applied technology. Such control allows us to find the "technological bookmarks" — ill-intentioned change of the technological routes, composition or parameters of the technological layers and materials, with a view to decrease the IC reliability. The given changes cannot

be defined during a functional testing, however, at that, the long-term reliability of IC can be reduced many times.

The work was done with the use of equipment of the Functional Control and Diagnostics of Micro- and Nanosystem Technologies on the basis of NPK Technological Center with support of the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of FTP "Research and Development in the Priority Directions of the Scientific-technological Complex of Russia for the period of 2014–2020" (GK № 14.574.21.0115, unique identifier RFMEFI57414X0115).

References

1. Yap K. L., Yap H. K., Tan Y. C., Lo K. F., Karim M. F., Implementation of FWLR for process reliability monitoring, *IEEE IRW*, 2001, pp. 94–96.
2. Papp A., Bieringer F., Koch D., Kammer H., Kohlhase A., Lill A., et al. Implementation of a WLR-program into a production line, *IEEE IRW*, 1995, pp. 49–54.
3. Kuznetsov E. V., Sivchenko A. S., Belostotskaya S. O., Basaeva T. S., Certificate of State registration of a layout No. 2015630130, *Test chip for evaluation of reliability and radiation hardness of CMOS integrated circuits with 65 nm design rules*, 2015.
4. Jedec Standard JP001.01, Foundry process qualification guidelines, may, 2004.
5. Jedec Standard JESD 61A.01, Isothermal Electromigration Test Procedure, october, 2007.
6. Oldham T. R., McLean F. B., Total Ionizing Dose Effects in MOS Oxides and Devices, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 50, no. 3, June 2003.

УДК 621.3

И. В. Уваров, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., **В. В. Наумов**, канд. физ.-мат. наук, уч. секретарь,
О. М. Королева, вед. технолог, **Е. И. Ваганова**, вед. технолог,
И. И. Амиров, д-р физ.-мат. наук, зам. директора, зав. лаб.,
Ярославский Филиал Физико-технологического института РАН, г. Ярославль, ilnik88@mail.ru

БИСТАБИЛЬНЫЙ МЭМС-ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ С МЕХАНИЗМОМ АКТИВНОГО РАЗМЫКАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Поступила в редакцию 09.06.2016

Представлен МЭМС-переключатель электростатического типа с резистивным контактом. Подвижным электродом ключа является балка, закрепленная на крутильных подвесах. Особенностью переключателя являются бистабильность и наличие механизма активного размыкания контакта, позволяющего решить проблему прилипания балки к коммутируемому электроду под действием сил адгезии. Активное размыкание реализуется за счет наличия двух управляющих электродов. Отработана технология изготовления переключателя. Выполнены теоретический анализ, компьютерное моделирование и экспериментальное исследование его рабочих характеристик.

Ключевые слова: микроелектромеханические системы, переключатель, электростатическое управление, резистивный контакт, напряжение срабатывания, контактное сопротивление, адгезия

Введение

МЭМС-переключатели с электростатическим принципом управления широко используют в различных ВЧ- и СВЧ-системах [1]. По сравнению с радиочастотными ключами на *pin*-диодах и полевых транзисторах, МЭМС-ключи электростатического типа имеют следу-

ющие преимущества: малую потребляемую мощность, малые потери в замкнутом состоянии; хорошую развязку в разомкнутом состоянии, низкий уровень нелинейных искажений; высокую радиационную стойкость [2]. Недостатком современных коммерчески доступных МЭМС-ключей является высокое напряжение срабатывания,

которое составляет несколько десятков вольт [3]. Для управления такими переключателями необходимы специальные устройства и цепи высоковольтной изоляции, что существенно усложняет их применение.

Наиболее распространенным методом снижения напряжения срабатывания является уменьшение упругости подвижного электрода переключателя. Однако размыкание ключа, как правило, осуществляется именно за счет силы упругости, возникающей в подвижном электроде (пассивное размыкание). Поэтому снижение его упругости уменьшает размыкающую силу и увеличивает вероятность слипания электродов под действием сил адгезии. Но слипание электродов имеет и положительную сторону: для сохранения переключателя в замкнутом состоянии не требуется подача управляющего напряжения, т.е. замкнутое состояние является стабильным. При этом в конструкцию переключателя должны быть заложены механизмы, позволяющие при необходимости преодолевать адгезионные силы и размыкать электроды (активное размыкание). Важно, чтобы реализация механизма активного размыкания не привела к существенному усложнению конструкции переключателя, технологии его изготовления и способов управления. В настоящей работе представлен бистабильный МЭМС-переключатель электростатического типа с резистивным контактом, обладающий механизмом активного размыкания электродов.

Конструкция и принцип работы переключателя

Конструкция переключателя представлена на рис. 1. Подвижным электродом является металлическая балка, закрепленная на кривых подвесах. Под каждым плечом балки находятся управляющий и коммутируемый электроды.

Принцип работы переключателя состоит в следующем. На один из управляющих электродов подается напряжение, под действием электростатической силы балка наклоняется и приходит в контакт с коммутируемым электродом (рис. 2, состояние 1). Подвесы при этом испытывают кручение, в них возникает сила упругости, пытающаяся вернуть балку в горизонтальное положение. Однако упругость подвесов специально задана малой, чтобы обеспечить низкое напряжение срабатывания.

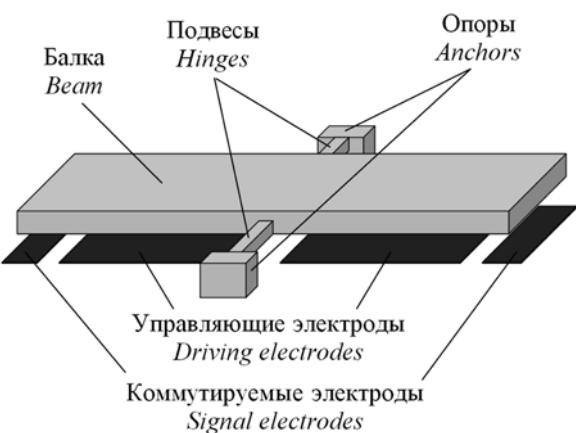
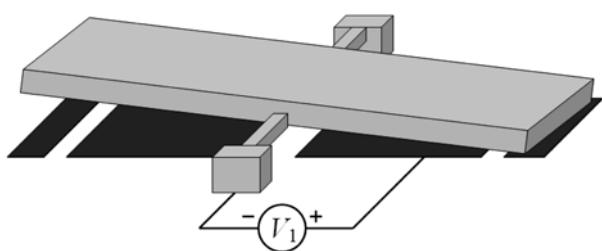


Рис. 1. Конструкция МЭМС-переключателя

Fig. 1. MEMS switch design

Состояние 1 State 1



Состояние 2 State 2

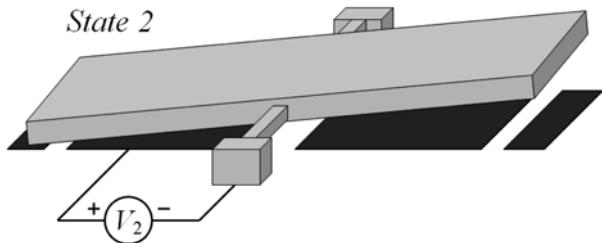


Рис. 2. Рабочие состояния переключателя

Fig. 2. Working positions of the switch

Сила упругости не в состоянии преодолеть адгезионные силы и отлепить балку от коммутируемого электрода, поэтому при отключении управляющего напряжения переключатель сохраняет свое состояние. Для размыкания контакта используют управляющий электрод, находящийся под поднятым плечом балки. При подаче напряжения на него балка наклоняется в противоположную сторону и приходит в контакт с другим коммутируемым электродом (рис. 2, состояние 2). Чтобы снова перейти в состояние 1, необходимо подать напряжение на первый управляющий электрод. Таким образом, в процессе работы ключ находится в одном из двух состояний, которые сохраняются при отключении управляющих сигналов, т.е. ключ является бистабильным. Горизонтальное положение балки после первого срабатывания более не достигается.

Расчет напряжения срабатывания

Конструкция переключателя с обозначением размеров изображена на рис. 3. Выражение для напряжения первого срабатывания (V_{PI} , pull-in voltage, напряжение перехода балки из горизонтального положения в наклонное) выводится из уравнения баланса моментов электростатической и упругой сил и имеет вид [4]:

$$V_{PI} = \sqrt{\frac{0,8275Kg^3}{\epsilon_0 w a_2^3}} \left(1 - \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2\right)^{-0,5} \left(1 + 0,6735 \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1,931}\right)^{-0,3244}, \quad (1)$$

где K — константа упругости подвесов, которая задается выражением [5]:

$$K = \frac{Gw_{hinge}t_{hinge}^3}{8L_{hinge}} \left[\frac{16}{3} - 3,36 \frac{t_{hinge}}{w_{hinge}} \left(1 - \frac{t_{hinge}^4}{12w_{hinge}^4}\right) \right]. \quad (2)$$

В выражении (2) G — модуль сдвига материала подвесов.

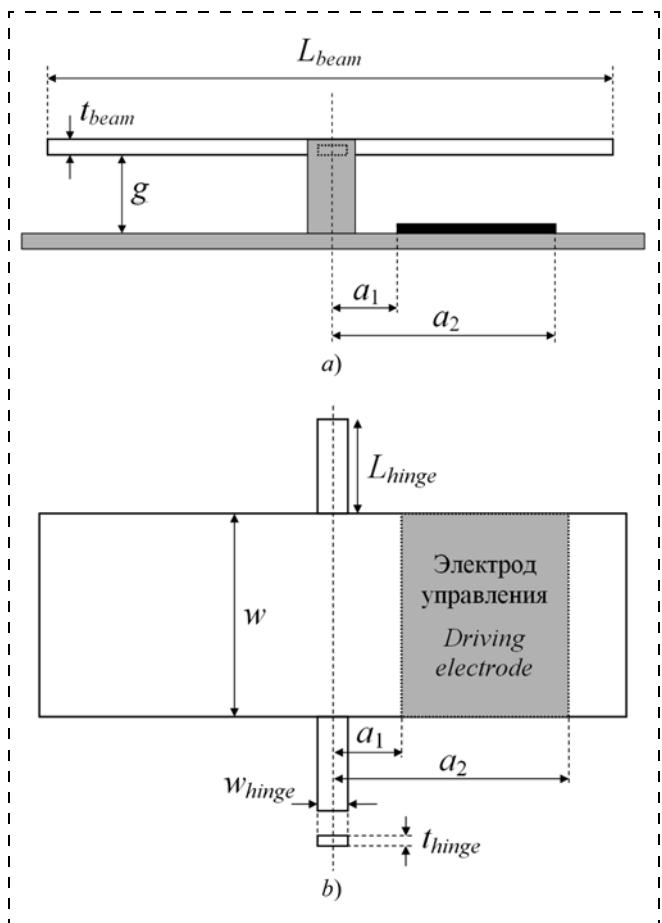


Рис. 3. Конструкция переключателя с указанием геометрических размеров: а — вид сбоку; б — вид сверху

Fig. 3. Design of the switch with indication of the dimensions: a — side view; b — top view

В табл. 1 представлены номинальные значения размеров конструкции переключателя и результаты расчетов напряжения срабатывания с использованием выражения (1). Рассматривались четыре типа конструкции, отличающиеся шириной балки и электродов w . В качестве материала подвесов был выбран хром ($G = 115$ ГПа). Константа упругости подвесов в соответствии с выражением (2) составляла $3,9 \cdot 10^{-9}$ Н · м. Согласно расчетам напряжение первого срабатывания должно составлять от 4,1 до 8,2 В. Стоит отметить, что выбор материала балки не влияет на напряжение срабатывания переключателя, так как полагается, что балка является недеформируемой.

Чтобы упростить изготовление переключателя и улучшить его функционирование конструкция балки была модифицирована. Во-первых, были добавлены отверстия перфорации, позволяющие ускорить удаление жертвенного слоя из-под балки и частично снять остаточные механические напряжения в материале. Также перфорация снижала воздушное демпфирование и массу балки, тем самым увеличивая скорость переключения. Во-вторых, были добавлены продольные ребра жесткости, призванные увеличить упругость балки без существенного возрастания ее массы.

Учесть влияние перфорации и ребер жесткости на характеристики ключа позволяет моделирование методом конечных элементов. Моделирование выполняли в среде COMSOL Multiphysics. На рис. 4 показана модель балки типа 3 (см. табл. 1). На верхней поверхности балки расположены ребра жесткости высотой 1 мкм. Между ребрами находятся отверстия перфорации с латеральными размерами 2×2 мкм. Модель переключателя включает балку и один управляющий электрод. Торцы подвесов зафиксированы. На управляющий электрод относительно балки подавался электрический потенциал. Значение потенциала, при котором происходит электростатическое схлопывание (*pull-in*) балки с электродом, соответствует напряжению первого срабатывания.

Результаты моделирования представлены в табл. 1. Смоделированные значения V_{PI} превышают рассчитанные аналитически в 1,5–1,7 раза и составляют 7,0…12,8 В. Моделирование учитывало влияние перфорации балки на электростатическое поле. Введение отверстий в конструкцию балки уменьшает площадь перекрытия ее с управляющим электродом и, следовательно, увеличивает напряжение срабатывания. Тем не менее наличие перфорации необходимо и обусловлено особенностями технологии изготовления переключателя.

После срабатывания переключателя в области контакта балки с коммутируемым электродом начинают действовать силы адгезии, которые удерживают балку в наклонном положении. Для размыкания контакта необходимо приложить напряжение между балкой и управляющим электродом, находящимся под поднятым плечом балки. Назовем его напряжением размыкания (*recovery voltage*, V_{REC}). Значение его определяется из условия баланса моментов сил:

$$M_{REC} + M_{MECH} = M_{ADH}, \quad (3)$$

Таблица 1

Размеры переключателя и результаты аналитических расчетов и моделирования напряжения первого срабатывания

Table 1

Dimensions of the switch and the results of the analytical calculations and modeling of the first pull-in voltage

Тип ключа <i>Type of key</i>	L_{beam} , μm	t_{beam} , μm	L_{hinge} , μm	w_{hinge} , μm	t_{hinge} , μm	a_1 , μm	a_2 , μm	G , μm	w , μm	V_{PI} , V , расчет calculated	V_{PI} , V COMSOL
1											
2	102	1	1,5	3	0,3	4	44	0,5	8	8,2	12,8
3									16	5,8	9,5
4									24	4,7	7,9
									32	4,1	7,0

где M_{REC} , M_{MECH} , M_{ADH} — моменты электростатической силы, силы упругости подвесов и силы адгезии соответственно. Расчет V_{REC} из выражения (3) затруднен, поскольку значение адгезионных сил неизвестно. Можно утверждать, что напряжение размыкания будет превышать напряжение первого срабатывания. Во-первых, воздушный зазор между поднятым плечом балки и управляющим электродом превышает начальное значение зазора g . Во-вторых, для размыкания контакта балки с коммутируемым электродом необходимо преодолеть силы адгезии. Важно, что в работе переключателя придется оперировать именно значением напряжения размыкания, поскольку после первого срабатывания горизонтальное положение балки достигаться не будет.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Переключатели изготавливают методом поверхностной микрообработки. Основные этапы процесса изготовления представлены на рис. 5. Подложкой служила термически окисленная кремниевая пластина диаметром 100 мм. Сначала на диэлектрическом слое формировали управляющие и коммутируемые электроды переключателя (рис. 5, a). Для этого на пластину методом магнетронного распыления наносили слой хрома толщиной 50 нм, выполняли контактную фотолитографию и жидкостное травление хрома. Затем на пластину магнетронным методом наносили жертвенный слой аморфного кремния ($a\text{-Si}$) толщиной 0,5 мкм (рис. 5, b). В жертвенном слое с помощью плазменного травления формировались ямки глубиной около 200 нм, необходимые для создания контактных выступов на нижней поверхности балки (рис. 5, c). Далее на жертвенном слое последовательно формировались подвесы из хрома и балка из алюминия (рис. 5, d—5, f). Хром и алюминий наносили магнетронным методом и травили жидкостным способом. Заключительным этапом изготовления было удаление жертвенного слоя из-под балки методом травления в плазме SF_6 (рис. 5, g). РЭМ-изображение изготовленного переключателя типа 3 представлено на рис. 6.

Измерение рабочих характеристик переключателей выполняли в воздухе при нормальных условиях. Экспериментально полученные значения напряжения первого срабатывания представлены в табл. 2. Наблюдали хорошее согласие экспериментальных данных с результатами моделирования методом конечных элементов (см. табл. 1). Наименьшее напряжение срабатывания имели переключатели с наиболее широкой балкой (тип 4), минимальное значение V_{P1} составляло 6,0 В.

Экспериментально полученные значения напряжения размыкания также представлены в табл. 2. Напряжение размыкания превышало напряжение первого срабатывания в 3–4 раза. Превышение было ожидаемым, однако значение его трудно было предсказать теоретически. Предлагаемая конструкция переключателя дает возможность пойти по другому пути: зная из эксперимента напряжение размыкания и геометрию ключа, можно определить значение сил адгезии. Однако это является отдельной исследовательской задачей. Стоит отметить, что на начальном этапе работы значение напряжения размыкания было относительно высоким, оно составляло от 19,4 до 40,3 В. В дальнейшем планируется

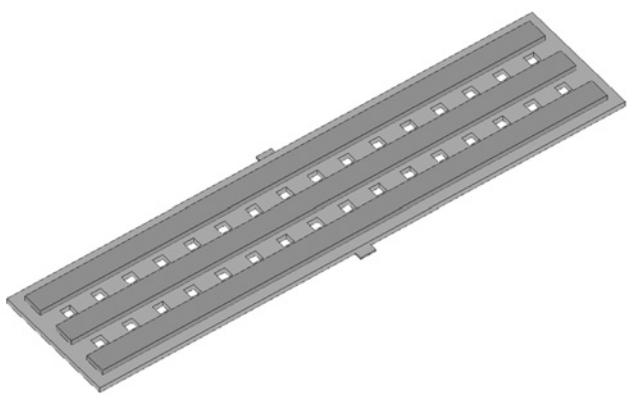


Рис. 4. Модель балки переключателя 3-го типа

Fig. 4. Model of the beam of the switch of the 3rd type

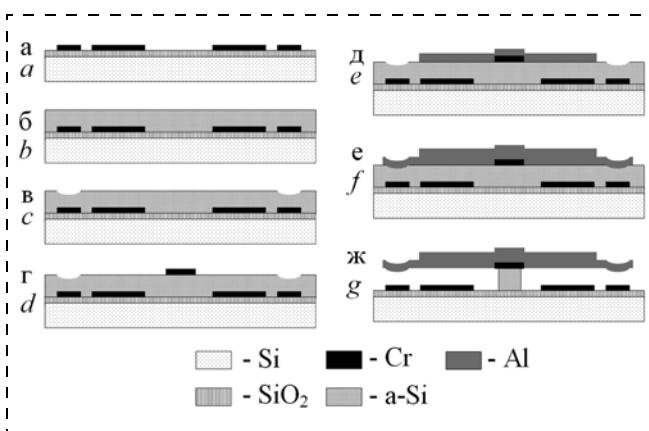


Рис. 5. Основные этапы изготовления переключателя

Fig. 5. Main manufacturing stages of the switch

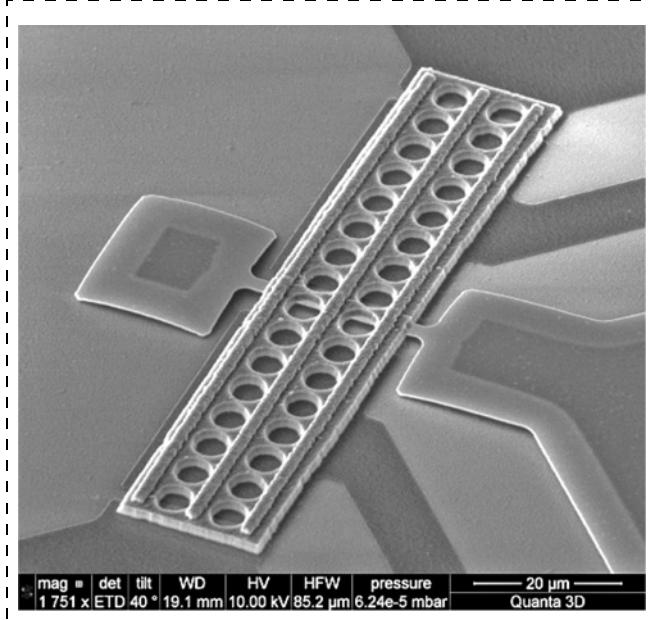


Рис. 6. РЭМ-изображение МЭМС-переключателя типа 3

Fig. 6. REM image of the MEMS switch of the 3rd type

Таблица 2

Экспериментально полученные значения напряжения первого срабатывания (напряжения размыкания и сопротивления переключателей в замкнутом состоянии)

Table 2

The experimentally received values of the first pull-in voltages (voltages of recovery and resistance of the switches in the closed position)

Тип ключа Type of key	V_{PI} , V	V_{REC} , V	R , Ω
1	$13,0 \pm 0,7$	$27,7 \pm 5,1$	344 ± 41
2	$10,6 \pm 1,1$	$32,0 \pm 8,3$	318 ± 33
3	$9,0 \pm 1,5$	$26,7 \pm 3,9$	336 ± 95
4	$6,5 \pm 0,5$	$24,6 \pm 5,2$	317 ± 20

достичь более низких значений путем уменьшения зазора между балкой и электродами и, возможно, модификацией формы балки.

Сопротивление переключателей в замкнутом состоянии составляло 250...400 Ом. Уменьшения сопротивления с увеличением ширины балки не наблюдали. Хотя чем шире была балка, тем меньше было ее собственное сопротивление и тем больше она содержала контактных выступов. Отсутствие зависимости сопротивления ключа от ширины балки можно объяснить тем, что значительную часть сопротивления вносили металлические дорожки, идущие от контактных площадок к электродам и балке ключа. Выделить сопротивление контакта из суммарного сопротивления ключа было проблематично. В представленных переключателях возникал контакт алюминий-хром. В дальнейшем планируется использовать принятые в МЭМС-отрасли контактные материалы, такие как золото или платина [6], для достижения малого контактного сопротивления и надежности контакта балки с коммутируемым электродом.

Заключение

Разработан и изготовлен МЭМС-переключатель электростатического типа с резистивным контактом. Особен-

ностями ключа являются bistабильность и наличие механизма активного размыкания. Отработана процедура изготовления переключателя с использованием стандартных технологических процессов микроэлектроники. Экспериментальные значения напряжения первого срабатывания согласуются с результатами моделирования методом конечных элементов. Напряжение размыкания переключателя находится в диапазоне 20...40 В. В дальнейшем планируется достичь более низких значений напряжения размыкания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-37-60065 мол_а_дк с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием "Диагностика микро- и наноструктур".

Список литературы

1. Rebeiz G. M. RF MEMS: Theory, Design, and Technology. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
2. O'Mahony C., Olszewski O., Hill R., Houlihan R., Ryan C., Rodgers K., Kelleher C., Duane R., Hill M. Reliability assessment of MEMS switches for space applications: laboratory and launch testing // Journal of Micromechanics and Microengineering, 2014. Vol. 24, N. 12. 125009.
3. Sharma A. K., Gautam A. K., Farinelli P., Dutta A., Singh S. G. A Ku band 5 bit MEMS phase shifter for active electronically steerable phased array applications // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2015. Vol. 25, N. 3. P. 035014.
4. Degani O., Nemirovsky Y. Design considerations of rectangular electrostatic torsion actuators based on new analytical pull-in expressions. // Journal of Microelectromechanical Systems. 2002. Vol. 11. P. 20—26.
5. Timoshenko S. P., Goodier J. N. Theory of Elasticity. New York: McGraw-Hill, 1970.
6. Song Y.-H., Kim M.-W., Lee J. O., Ko S.-D., Yoon J.-B. Complementary dual-contact switch using soft and hard contact materials for achieving low contact resistance and high reliability simultaneously // Journal of Microelectromechanical Systems. 2013. Vol. 22, N. 4. P. 846—854.

I. V. Uvarov, Ph. D., Researcher, ilnik88@mail.ru, **V. V. Naumov**, Ph. D., Scientific Secretary,
O. M. Koroleva, Leading Technologist, **E. I. Vaganova**, Leading Technologist,
I. I. Amirov, D. Sc., Deputy Director, Head of Laboratory
Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl, ilnik88@mail.ru

Bistable MEMS Switch with an Active Contact Breaking Mechanism

The article presents an electrostatically actuated MEMS switch with a resistive contact. The movable electrode of the switch is a beam, suspended by the torsion springs. The specific features of the switch are bistability and the mechanism of an active contact breaking, which solves the problem of adhesive sticking of the beam to the signal electrode. The active opening of the switch is realized due to two control electrodes. The technology for production of the switch was mastered and the theoretical analysis, finite element simulation and experimental investigation of the switch characteristics were done.

Keywords: microelectromechanical systems, switch, electrostatic actuation, resistive contact, pull-in voltage, contact resistance, adhesion

Introduction

MEMS-switches with an electrostatic control are used in various high frequency and microwave systems [1]. In comparison with the radio-frequency keys on pin-diodes and field transistors, the MEMS keys of the electrostatic type have small power consumption and losses in the closed position; a good outcome in the open position, low level of nonlinear distortions; and high radiation resistance [2]. A drawback of the commercially available MEMS keys is a high pull-in voltage, which is equal to several tens of volts [3]. Control of such switches requires special devices and high-voltage insulation circuits, which complicates their application.

The most widespread method for reduction of the pull-in voltage is reduction of the elasticity of the mobile electrode of the switch. However, a key disconnection, as a rule, is carried out due to the force of elasticity in the mobile electrode (passive disconnection). Therefore, a decrease of its elasticity reduces the disconnecting force and increases the probability of adhesion of the electrodes under the influence of the adhesion forces. But adhesion of electrodes has also a positive side: for preservation of a switch in the closed position no supply of the control voltage is required, i.e. the closed position is stable. The switch design should include the mechanisms, allowing to overcome the adhesive forces and to disconnect the electrodes (active disconnection). It is important, that the active disconnection mechanism does not lead to an essential complication of the design of the switch, the technology of its manufacturing and the control methods. This work presents a bistable MEMS switch of the electrostatic type with a resistive contact and the mechanism of active disconnection of the electrodes.

Design and principle of operation of the switch

The switch design is presented in fig. 1. The mobile electrode is the metal beam fixed on torsion springs (suspensions). Under each shoulder of the beam there are the control and switched electrodes.

The principle of operation of the switch is the following. Voltage is supplied to one of the control electrodes, under the influence of the electrostatic force the beam bends and comes into contact with the switched electrode (fig. 2, position 1). The suspensions are subjected to torsion, a force of elasticity appears in them, trying to return the beam into the horizontal position. However, the elasticity of the suspensions is purposefully designed as small in order to ensure a low pull-in voltage. The force of elasticity cannot overcome the adhesive forces and unstick a beam from the switched electrode, therefore, during the switching-off of the control voltage the switch preserves its position. For a contact disconnection the control electrode is used under the beam's lifted shoulder. When voltage is supplied to it, the beam bends to the opposite side and comes into contact with the other switched electrode (fig. 2, position 2). In order to return to position 1, it is necessary to supply voltage to the first control electrode. Thus, in the course of operation the key is in one of the two positions, which remain, when the control signals are switched off, i.e. the key is bistable. The horizontal position of the beam after the first actuation is not restored any more.

Calculation of the pull-in voltage

The design of the switch with its dimensions is presented in fig. 3. The expression for the first pull-in voltage (V_{PI} , pull-in voltage, voltage of the beam's transition from the horizontal position into the inclined one) is deduced from the equation of the balance of the moments of the electrostatic and elastic forces, and looks like the following [4]:

$$V_{PI} = \frac{0,8275Kg^3}{\varepsilon_0 wa_2^3} \left(1 - \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^2 \right)^{-0,5} \left(1 + 0,6735 \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{1,931} \right)^{-0,3244}, \quad (1)$$

where K — is the constant of elasticity of the suspensions, which is set by the following expression [5]:

$$K = \frac{Gw_{hinge}t_{hinge}^3}{8L_{hinge}} \left[\frac{16}{3} - 3,36 \frac{t_{hinge}}{w_{hinge}} \left(1 - \frac{t_{hinge}^4}{12w_{hinge}^4} \right) \right]. \quad (2)$$

In expression (2) G — is the shearing modulus of elasticity of the material of the suspensions.

Table 1 presents the nominal dimensions of the switch design and calculations of the pull-in voltage with the use of (1). Four designs were considered, differing by the width of the beam and electrodes w . Chrome was selected as the material for the suspensions ($G = 115$ GPa). In accordance with (2), the elasticity constant of the suspensions was $3,9 \cdot 10^{-9}$ N · m. According to calculations, the first pull-in voltage was from 4,1 up to 8,2 V. It should be pointed out that the choice of the material for the beam does not influence the pull-in voltage of the switch, because it is assumed that a beam is not deformable.

For simplification of manufacturing of the switch and improvement of its functioning the beam design was modified. Firstly, apertures were added, allowing to accelerate the removal of the sacrificial layer from under the beam and to remove partially the locked-up stresses in the material. Besides, the apertures reduced the air damping and the weight of the beam, thereby increasing the speed of switching. Secondly, the longitudinal webbing, intended to increase the beam elasticity without an essential increase of its weight, was added.

Modeling by the method of the final elements allows us to take into account the influence of the apertures and webbing on the key characteristics. It was carried out in the COMSOL Multiphysics environment. Fig. 4 presents a model of beam 3 (see table 1). On the top surface of the beam there is webbing with height of 1 μm (in fig. 4 designated by dark blue color). In-between the webbing there are apertures with lateral dimensions of 2×2 μm. The switch model includes a beam and one control electrode. The end faces of the suspensions are fixed. An electric potential was supplied to the control electrode in relation to the beam. The potential, at which an electrostatic pull-in of the beam with the electrode occurs, corresponds to the first pull-in voltage.

The results of modeling are presented in table 1. The V_{PI} 1,5—1,7 times exceed the analytically calculated values and are equal to 7,0...12,8 V. The modeling took into account the influence of the apertures of the beam on the electrostatic field. Introduction of the apertures into the design reduces the area of its overlapping with the control electrode and increases the pull-in voltage. Nevertheless, presence of the apertures

is necessary and determined by the specific features of the manufacturing techniques of the switch.

After activation of the switch in the contact area of the beam with the switched electrode the forces of adhesion start to operate, keeping the beam in the inclined position. For a contact disconnection it is necessary to apply voltage between the beam and the control electrode, which is under the lifted shoulder of the beam. This is the recovery voltage (V_{REC}). It is found from the balance of the moments of forces:

$$M_{REC} + M_{MECH} = M_{ADH} \quad (3)$$

where M_{REC} , M_{MECH} , M_{ADH} — are the moments of the electrostatic force, force of elasticity of the suspensions and adhesions, accordingly. Calculation of V_{REC} from (3) is complicated, because the adhesive forces are unknown. It is possible to assert, that the recovery voltage exceeds the first pull-in voltage. Firstly, the air gap between the lifted shoulder of the beam and the control electrode exceeds the initial value of the gap g . Secondly, for disconnection of the contact of the beam with the switched electrode it is necessary to overcome the forces of adhesion. It is important, that in the switch operation it is necessary to deal with the recovery voltage, because after the first actuation the horizontal position of the beam will not be reached.

Experimental results and discussion

The switches are produced by the method of surface microprocessing. The basic manufacturing stages are presented in fig. 5. The thermally oxidized silicon plate with diameter of 100 mm was used as a substrate. At first, the control and switched electrodes of the switch were formed on the dielectric layer (fig. 5, a). A layer of chrome with thickness of 50 nm was deposited on a plate by the magnetron sputtering, then, the contact photolithography and liquid etching of chrome were done. On the plate by the same method a sacrificial layer of amorphous silicon ($a\text{-Si}$) with thickness of 0,5 μm (fig. 5, b) was deposited. In the sacrificial layer pits were formed by plasma etching with depth of about 200 nm for creation of the contact ledges on the bottom surface of the beam (fig. 5, c). On the sacrificial layer the chrome suspensions were consistently formed and an aluminum beam (fig. 5, d, 5, f). The chrome and aluminum were deposited by the magnetron method and etched by a liquid method. The final stage was removal of the sacrificial layer from under the beam by etching in plasma SF₆ (fig. 5, g). A REM image of the manufactured switch of type 3 is presented in fig. 6.

Measurement of the working characteristics of the switches were carried out in the air in normal conditions. The experimentally received first pull-in voltages are presented in table 2. The experimental data agreed well with modeling by the method of the final elements (see table 1). The switches with the widest beam (type 4) had the lowest pull-in voltages, the minimal value of V_{PI} was 6,0 V.

The experimentally obtained recovery voltages are also presented in table 2. They are 3—4 times more than the first pull-in voltages. That was expected, however, difficult to predict theoretically. The offered design of the switch gives a chance to go the other way: knowing from the experiments the recovery voltage and the key geometry, it is possible to determine the forces of adhesion. However, it is a problem for a separate research. It is necessary to point out, that at the in-

itial stage the recovery voltage was rather high, from 19,4 up to 40,3 V. In future it is planned to reach lower values of the gap between the beam and the electrodes and modification of the form of the beam.

Resistance of the switches in the closed position was 250...400 Ω . A reduction of resistance with an increase of the width of the beam was not observed. Although, the wider the beam, the less was its own resistance, and the more of contact ledges it contained. Absence of a dependence of the key resistance on the width of the beam can be explained by the fact that a considerable part of the resistance was brought by the metal paths going from the contact platforms to the electrodes and the key beam. It was problematic to single out the contact resistance out of the total key resistance. In the presented switches an aluminum-chrome contact appeared. In future it is planned to use the contact materials accepted in the MEMS branch, such as gold or platinum [6], for achievement of a small contact resistance and reliability of the contact of the beam with the switched electrode.

Conclusion

A MEMS switch of the electrostatic type with a resistive contact was developed and manufactured. Specific features of the key are its bistability and the mechanism of active disconnection. Manufacturing of the switch with the use of the standard processes of microelectronics was mastered. The experimental values of the first pull-in voltages agree well with the results of modeling by the method of the final elements. The recovery voltage of the switch is within the range of 20...40 V. In future it is planned to reach lower values of the recovery voltage.

The work was done with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the project № 16-37-60065 mol_a_dk with the use of the equipment of the Diagnostics of Micro- and Nanostructures of the Center for Collective Use of the Scientific Equipment.

References

1. Rebeiz G. M. *RF MEMS: Theory, Design, and Technology*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
2. O'Mahony C., Olszewski O., Hill R., Houlihan R., Ryan C., Rodgers K., Kelleher C., Duane R., Hill M., Reliability assessment of MEMS switches for space applications: laboratory and launch testing, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2014, vol. 24, no. 12, p. 125009.
3. Sharma A. K., Gautam A. K., Farinelli P., Dutta A., Singh S. G., A Ku band 5 bit MEMS phase shifter for active electronically steerable phased array applications, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2015, vol. 25, no. 3, p. 035014.
4. Degani O., Nemirovsky Y., Design considerations of rectangular electrostatic torsion actuators based on new analytical pull-in expressions, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2002, vol. 11, pp. 20–26.
5. Timoshenko S. P., Goodier J. N., *Theory of Elasticity*, New York: McGraw-Hill, 1970.
6. Song Y.-H., Kim M.-W., Lee J. O., Ko S.-D., Yoon J.-B., Complementary dual-contact switch using soft and hard contact materials for achieving low contact resistance and high reliability simultaneously, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2013, vol. 22, no. 4, pp. 846–854.

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ APPLICATION OF MNST

УДК 546.083

Д. С. Куцова, аспирант, e-mail: potanina.ds@gmail.com, **Е. В. Богатиков**, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: evbogatikov@yandex.ru, **А. Н. Шебанов**, ассистент, e-mail: anshebanov@hotmail.com, **К. Г. Смирнова**, магистр, e-mail: me144@phys.vsu.ru, **Г. И. Глушков**, аспирант, e-mail: green5708@yandex.ru
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Воронежский государственный университет", г. Воронеж

АНАЛИЗ СОСТАВА СЛОЖНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ СЕНСОРОМ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА

Поступила в редакцию 09.06.2016

Разработана методика анализа состава сложной газовой смеси сенсором на основе клиноптилолита. Предложено использование низкочастотных прямоугольных импульсов напряжения переменной полярности для определения дрейфовой подвижности ионов в порах и на поверхности цеолита. Показано, что адсорбция различных типов молекул (NH_3 , H_2O) сопровождается изменением не только ионной проводимости цеолита, но и дрейфовой подвижности ионов.

Ключевые слова: газочувствительный сенсор, цеолиты, дрейфовая подвижность, адсорбция, многокомпонентные газовые смеси, аммиак

Введение

Благодаря своим адсорбционным и селективным свойствам цеолиты могут быть использованы в газочувствительных датчиках. Способность цеолитов к детектированию адсорбированных веществ обусловлена топологией системы пор и каналов в их кристаллическом каркасе, а также присутствием в поровом пространстве катионов (прежде всего, щелочных металлов), слабо связанных с каркасом. Содержание катионов определяется соотношением Si/Al в составе цеолита. Замещение Si^{4+} на Al^{3+} приводит к образованию отрицательного заряда, локализованного на ионах кислорода, входящих в состав кристаллического каркаса. Избыточный заряд компенсируется наличием катионов в порах цеолита. Развитая система каналов и пор (диаметром от 0,3 до 1 нм, в зависимости от типа цеолита) делает цеолиты хорошими адсорбентами. Наличие же катионов внутри пор определяет многообразие электрофизических эффектов, возникающих при адсорбции и зависящих от типа и концентрации адсорбированного вещества [1–3].

Наиболее распространенным методом детектирования адсорбированной примеси в цеолитах является импедансная спектроскопия. С помощью низкочастотной импедансной спектроскопии исследуют изменение полного сопротивления сенсора при подаче на него синусоидального сигнала с частотой 100 мГц...10 МГц. При этом отклик зависит от энергии активации и подвижности частиц, находящихся внутри цеолита (и на его поверхности). При высокочастотной импедансной спектроскопии (110 ГГц) исследуется влияние адсорбционных процессов на колебательные спектры адсорбированных

молекул. С точки зрения коммерциализации наиболее перспективными являются методики детектирования, в которых параметризируется отклик на низкочастотные воздействия. При этом одной из основных характеристик, изменяющихся при адсорбции, является дрейфовая подвижность ионов в порах цеолита. Это могут быть как ионы адсорбируемых веществ (например, при адсорбции аммиака), так и катионы цеолита. Изменение дрейфовой подвижности может происходить по нескольким причинам. Во-первых, вследствие варьирования количества активных катионов (например, по причине ослабления их связи с каркасом под действием полярных адсорбентов, таких как молекулы воды, или за счет протекания химической реакции). Во-вторых, вследствие затруднения перемещения катионов внутри кристаллического каркаса (что имеет место преимущественно при адсорбции неполярных молекул).

Анализ дрейфовой подвижности в газочувствительных датчиках осуществляется с помощью метода дифференциальной спектрометрии ионной подвижности [4, 5]. В этом методе ионизированную газовую смесь пропускают через специальную дрейфовую трубку, разделяющую ионы в зависимости от значения их дрейфовой подвижности в газовой фазе. Данный метод обеспечивает очень высокую чувствительность и точность детектирования ценой достаточно высокой сложности устройства. Цеолит можно рассматривать как твердотельный аналог дрейфовой трубки. При этом существенно упрощается конструкция сенсора, однако усложняется методика интерпретации отклика сенсора.

Целью настоящей работы была оценка возможности разработки методики детектирования состава сложной

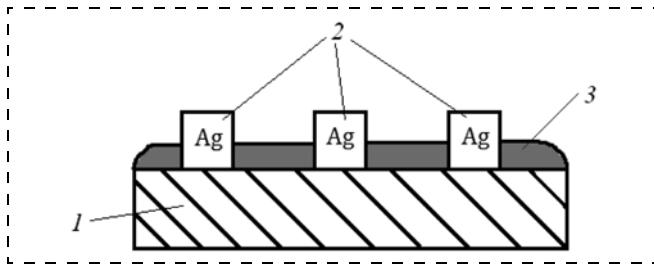


Рис. 1. Конструкция сенсора: 1 — сиалловая подложка; 2 — серебряные электроды; 3 — слой клиноптилолита

Fig. 1. Sensor design: 1 — sital substrate; 2 — silver electrodes; 3 — layer of clinoptilolite

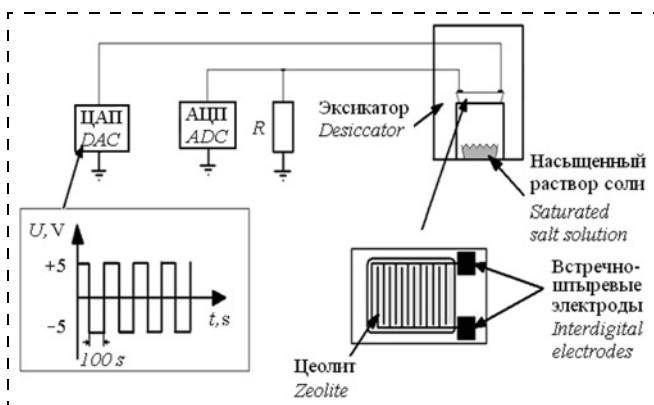


Рис. 2. Схема проведения эксперимента

Fig. 2. Circuit of the experiment

газовой смеси, основанной на анализе дрейфовой подвижности ионов в порах и на поверхности цеолита.

Постановка эксперимента

Используемый сенсор имеет встречно-штыревую систему серебряных электродов, расположенных на сиалловой подложке (рис. 1). Для нанесения цеолита использован метод осаждения из водной взвеси. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 2. Изготовленный сенсор помещали в эксикатор с адсорбатом. Основное отличие методики данной работы от применяемых методов формирования отклика сенсора заключается в форме подаваемых измерительных импульсов. Для исследования дрейфовой подвижности ионов в порах цеолита на сенсор подавали низкочастотные прямоугольные импульсы переменной полярности (период 200 с, скважность 50 %, амплитуда 5 В). Падение напряжения на нагрузочном резисторе R измеряли посредством аналогоцифрового преобразователя (АЦП). Полученный отклик сенсора представлен на рис. 3.

Изменение полярности входного сигнала приводит к протеканию переходного процесса, обусловленного дрейфом как ионов, входящих в состав клиноптилолита, так и адсорбированных ионизированных молекул.

Для параметризации этого процесса использована степенная функция.

Влияние концентрации адсорбированных молекул на вид переходного процесса исследовалось на примере водяного пара. Влажность в эксикаторе поддерживалась с помощью насыщенных растворов различных солей (NaCl , KCl , FeCl_3). Влияние типа адсорбированных молекул на вид переходного процесса исследовали на примере аммиака. Результаты измерений представлены в таблице.

Обсуждение результатов

Как видно, изменение концентрации адсорбированных молекул воды отражается, прежде всего, на масштабном коэффициенте A . Показатель степени B остается постоянным (в пределах погрешности эксперимента). Рост ионной проводимости цеолита (которую отражает масштабный коэффициент) обусловлен, по-видимому, увеличением количества активных ионов щелочных металлов, которые присутствуют в составе клиноптилолита и переводятся в подвижное состояние молекулами воды. Некоторое уменьшение показателя степени B при большой влажности определяется, вероятно, снижением подвижности ионов металлов в порах цеолита, когда загрузка молекулами воды близка к максимальной (при этом уменьшается проходимость каналов).

Изменение типа адсорбированных молекул сказывается не только на изменении масштабного коэффициента, но и на показателе степени B , который отражает подвижность ионов внутри цеолита. Уменьшение подвижности частиц вызвано более сильным взаимодействием каркаса цеолита с аммиаком, нежели с присутствующими в цеолите ионами щелочных металлов. Это затрудняет перемещение ионов металлов в порах, снижая эффективную дрейфовую подвижность. К тому же образующиеся во внутриворовом пространстве ионы аммония NH_4^+ вследствие своего достаточно большого размера также имеют низкую дрейфовую подвижность. В то же время присутствие аммиака способствует росту проводимости сенсора, что происходит, во-первых, благодаря

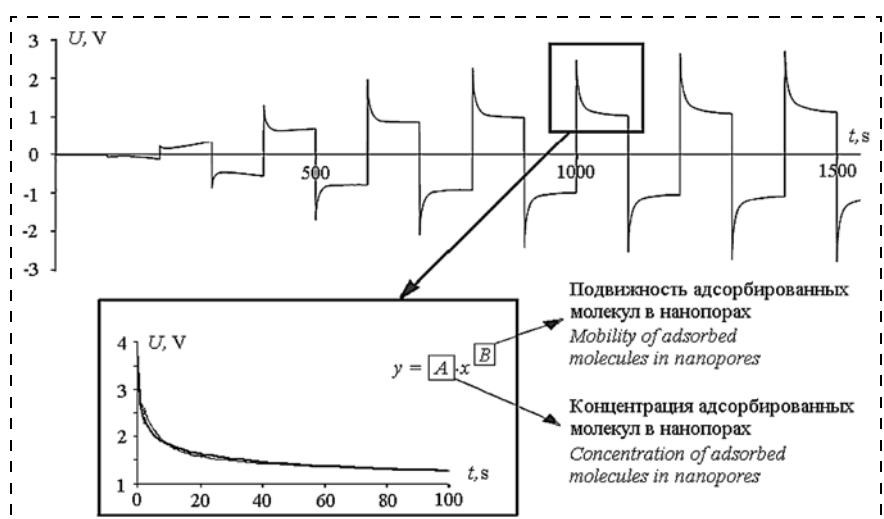


Рис. 3. Отклик сенсора на входные прямоугольные импульсы переменной полярности и аппроксимация переходного процесса степенной функцией

Fig. 3. Response of the sensor to the input square wave with an alternating polarity and approximation of the transient process by the power function

Параметры переходного процесса отклика сенсора
Parameters of the sensor response transient process

Адсорбат <i>Adsorbate</i>	Относительная влажность при $T = 25^{\circ}\text{C}$, % <i>Relative humidity at T = 25 °C, %</i>	Масштабный коэффициент A , мВ <i>Scaling factor A, mV</i>	Показатель степени B <i>Exponent B</i>
H_2O	42	640	0,18
H_2O	75	2650	0,17
H_2O	84	3450	0,18
H_2O	100	3800	0,16
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	84	4640	0,09

его ионизации, а во-вторых, за счет активации связанных с каркасом ионов металлов.

Таким образом, показана применимость предложенной методики анализа ионной подвижности к детектированию типа адсорбированных цеолитом веществ. При дальнейшем развитии методики можно использовать нагрев сенсора, что поможет в решении нескольких задач. Во-первых, нагрев до определенной температуры позволит уменьшить общее количество адсорбированных молекул внутри пор (что упростит анализ дрейфовой подвижности ионов), повысив при этом селективность (благодаря чувствительности изобар адсорбции к типу

адсорбируемых молекул). Во-вторых, сами параметры температурной зависимости дрейфовой подвижности могут быть использованы при идентификации состава многокомпонентных газовых смесей.

Работа выполнена в рамках 7-й рамочной программы EC Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260).

Список литературы

- Chen P., Schonenbaum S., Simons T. et al. Correlating the Integral Sensing Properties of Zeolites with Molecular Processes by Combining Broadband Impedance and DRIFT Spectroscopy — A New Approach for Bridging the Scales // Sensors. 2015. Vol. 15. P. 28915–28941.
- Marr I., Reib S., Hagen G., Moos R. Planar Zeolite Film-Based Potentiometric Gas Sensors Manufactured by a Combined Thick-Film and Electroplating Technique // Sensors. 2011. Vol. 11. P. 7736–7748.
- Reib S., Hagen G., Moos R. Zeolite-based Impedimetric Gas Sensor Device in Low-cost Technology for Hydrocarbon Gas Detection // Sensors. 2008. Vol. 8. P. 7904–7916.
- Левин М. Н. Проект "Электронный нос" — разработка дифференциального спектрометра ионной подвижности // Безопасность, бизнес, наука. 2014. Т. 6, № 1. С. 4–9.
- Sinatra F. L., Wu T., Manolakos S. et al. Differential Mobility Spectrometry — Mass Spectrometry for Atomic Analysis // Anal. Chem. 2015. Vol. 87. P. 1685–1693.

D. S. Kutsova, Postgraduate Student, potanina.ds@gmail.com, **E. V. Bogatikov**, Ph. D., Associate Professor, evbogatikov@yandex.ru, **A. N. Shebanov**, Assistant, anshebanov@hotmail.com, **K. G. Smirnova**, Master, me144@phys.vsu.ru, **G. I. Glushkov**, Postgraduate Student, green5708@yandex.ru,
Voronezh State University, Voronezh

Analysis of the Composition of a Complex Gas Mixture by a Sensor Based on Zeolite

An important task of the present time is development of the sensors of "the electronic nose" type. The most well-known approach to this problem is the use of the multisensor structures. Another solution is a poor-selective sensor, but this way requires a deep analysis of the response of this sensor. The aim of this work is to develop a technique for analysis of the complex gas-mixture compositions by a sensor based on clinoptilolite. Zeolite's crystal structure contains a ramified nanopore system with the cations inside. Adsorption of the molecules occurs with a change of the free cations' concentration and their drift mobility inside the pores. An active interaction between the adsorbed molecules and pores of the zeolite leads to the fact that the ions' drift mobility depends on the type of the adsorbed molecules. The authors propose to use the low-frequency square voltage impulses with a variable polarity in order to determine the drift mobility of the ions located inside the pores of the zeolite or on its surface. The relaxation curves are parameterized with the power function. It is demonstrated that the adsorption of different molecule types (NH_4 , H_2O) proceeds not only with the changes of the zeolite's ion conductivity, but also with the changes of the ions' drift mobility. In this way a zeolite-based sensor may be used for recognition of the complex gas mixture compositions.

Keywords: gas sensor, zeolites, drift mobility, adsorption, low-frequency square voltage impulses, gas mixture, ammonia, water, ions

Introduction

Due to their adsorptive and selective properties the zeolites can be used in the gas-sensitive sensors. The ability of the zeolites to detect the adsorbed substances is determined by the topology of the system of the pores and channels in their crystal skeleton, and also by the presence in the pore space of the cations (first of all, of the alkaline metals), weakly connected with the skeleton. The content of the cations is determined by the correlation of Si/Al in the zeolite composition. Replacement of Si^{4+} with Al^{3+} leads to formation of a negative charge localized on the ions of oxygen, contained in the crystal skeleton. The superfluous charge is compensated by the presence of cations in the zeolite pores. A ramified system of the channels and pores (with diameter from 0,3 up to 1 nm) makes the zeolites good adsorbents. And the presence of the cations in

the pores determines a variety of the electrophysical effects during the adsorption and depending on the types and concentration of the adsorbed substance [1–3].

The most widespread method for detection of the adsorbed impurities in the zeolites is the impedance spectroscopy. By means of the low-frequency impedance spectroscopy we can investigate the change of the full resistance of a sensor, when a sinusoidal signal with frequency of 100 mHz – 10 MHz is supplied to it. The response depends on the energy of activation and the mobility of the particles in the zeolite and on its surface. The high-frequency impedance spectroscopy (110 GHz) helps to investigate the influence of the adsorptive processes on the oscillatory spectra of the adsorbed molecules. From the point of view of commercialization the most promising are those methods of detection, in which the

response to the low-frequency influences is parameterized. One of the basic characteristics changing during the adsorption is the drift mobility of the ions in the zeolite pores. It can be ions of the adsorbed substances (for example, during the adsorption of ammonia) and zeolite cations. The change of the drift mobility can be due to several reasons. Firstly, due to a variation of the quantity of the active cations (for example, because of weakening of their bonds with the skeleton under the influence of the polar adsorbents, such as water molecules, or in the course of a chemical reaction). Secondly, due to the problems with the movement of the cations in a crystal skeleton taking place mainly during adsorption of the non-polar molecules.

Analysis of the drift mobility in the gas-sensitive sensors is carried out by means of the differential spectrometry of the ionic mobility [4–5]. In the method the ionized gas mix is passed through a special drift tube, dividing the ions depending on their drift mobility in the gas phase. The method ensures a very high sensitivity and accuracy of detection due to a rather high complexity of the device. A zeolite can be considered as solid-state analogue of a drift tube. At that, the design of a sensor becomes essentially simpler, however, the technique of interpretation of the sensor's response becomes more complicated.

The aim of the present work was estimation of the feasibility of detection of the composition of a complex gas mix based on the analysis of the drift mobility of the ions in the pores and on the surface of the zeolite.

The Experiment

The used sensor had a interdigital system of silver electrodes located on a glassceramic substrate (fig. 1). For deposition of the zeolite a sedimentation from a water suspension was used. The circuit of the experiment is presented in fig. 2. The manufactured sensor was placed in the exsiccator with an adsorbate. The basic difference of the given work from the methods applied for formation of a sensor response consists in the form of the applied measuring impulses. For the research of the drift mobility of the ions in the zeolite pores, the low-frequency rectangular impulses of variable polarity (period of 200 sec., porosity of 50 %, amplitude of 5 V) were supplied to the sensor. The power failure on the loading resistor R was measured by the analogue-digital converter (ADC). The received sensor's response is presented in fig. 3.

A change of polarity of the input signal leads to a transient process, determined by a drift of both the ions, incorporated into the clinoptilolite, and of the adsorbed ionized molecules. For parameterization of the process the power function is used.

The influence of the concentration of the adsorbed molecules on the transient process was investigated on the example of the water steam. Humidity in the exsiccator was maintained by the saturated solutions of various salts (NaCl , KCl , FeCl_3). The influence of the type of the adsorbed molecules on the appearance of the transient process was investigated on the ammonia example. The results of the measurements are presented in the table.

Discussion of the results

As one can see, the change of the concentration of the adsorbed molecules tells, first of all, on the scaling factor A. The

exponent B remains constant (within the error limits). The growth of the ion conductivity of the zeolite, which is reflected by the scaling factor, seems to be determined by the growth of the active ions of the alkaline metals present in the clinoptilolite and in the water molecules transferred into a mobile state. A certain reduction of the exponent B in case of high humidity is possibly determined by a decrease of mobility of the ions of metals in the zeolite pores, when loading by water molecules is close to the maximum (at that, the passability of the channels decreases).

A change of the type of the adsorbed molecules tells on the change of the scaling factor and exponent B, reflecting the mobility of the ions inside the zeolite. Abatement of the mobility of the particles is caused by a stronger interaction of the zeolite skeleton with ammonia, rather than with the ions of the alkaline metals present in the zeolite. This complicates movement of the ions of metals in the pores, reducing the effective drift mobility. Besides, the ions of ammonium NH_4^+ formed in the inner pore space owing to their rather big size also have low drift mobility. Presence of ammonia promotes the growth of conductivity of the sensor, which occurs, firstly, due to its ionization, and, secondly, to activation of the ions of metals connected with the skeleton.

Thus, applicability of the offered technique for analysis of the ions' mobility to detection of the type of the substances adsorbed by the zeolite was demonstrated. With the further development of the technique it will be possible to use heating of the sensor, which can help to solve several problems. Firstly, heating will allow us to reduce the total number of the adsorbed molecules inside the pores (which will simplify the analysis of the drift mobility of the ions), by raising the selectivity (due to sensitivity of the isobars of adsorption to the type of the adsorbed molecules). Secondly, the parameters of the temperature dependence of the drift mobility can be used for identification of the composition of the multicomponent gas mixes.

The work was implemented within the framework of EC Program Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260).

References

1. Chen P., Schonenbaum S., Simons T. et al., Correlating the Integral Sensing Properties of Zeolites with Molecular Processes by Combining Broadband Impedance and DRIFT Spectroscopy—A New Approach for Bridging the Scales, *Sensors*, 2015, vol. 15, pp. 28915–28941.
2. Marr I., Reib S., Hagen G., Moos R., Planar Zeolite Film-Based Potentiometric Gas Sensors Manufactured by a Combined Thick-Film and Electroplating Technique, *Sensors*, 2011, vol. 11, pp. 7736–7748.
3. Reib S., Hagen G., Moos R., Zeolite-based Impedimetric Gas Sensor Device in Low-cost Technology for Hydrocarbon Gas Detection, *Sensors*, 2008, vol. 8, pp. 7904–7916.
4. Levin M. N. The "electronic nose" — the development of a differential ion mobility spectrometer, *Bezopasnost', biznes*, 2014, vol. 6, no. 1, pp. 4–9.
5. Sinatra F. L., Wu T., Manolakos S. et al. Differential Mobility Spectrometry—Mass Spectrometry for Atomic Analysis, *Anal. Chem.*, 2015, vol. 87, pp. 1685–1693.

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 21.07.2016. Подписано в печать 19.08.2016. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0916. 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