

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

- Нанотехнологии
- Зондовая микроскопия
- Микромашины и наносистемы
- Молекулярная электроника
- Биоактивные нанотехнологии
- Элементы датчиков и биочипы
- Микроэлектромеханические системы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Биомикроэлектромеханические системы

Том 19. №1. 2017

Е•Х•Р•О ELECTRONICA



20-я Международная выставка
электронных компонентов,
модулей и комплектующих



**25–27
апреля
2017**

**Москва,
Крокус Экспо**



**Самая крупная
в России выставка
электронных
компонентов,
модулей
и комплектующих**

Забронируйте стенд: expoelectronica.ru

Совместно
с выставкой



Организаторы:



+7 (812) 380 6003/07/00
electron@primexpo.ru



НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 19. № 1 ♦ 2017

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

Издается с 1999 г.

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., акад. РАН

Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН

Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Лабунов В. А., д.ф.-м.н., проф., акад. НАНБ

(Беларусь)

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

Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН

Ситов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Агеев О. А., д.т.н., проф.

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

Андриевский Р. А., д.х.н., проф.

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.

Рыжий М. В., к.ф.-м.н., проф. (Япония)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенко С. П., д.т.н., проф.

Тодуа П. А., д.т.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Фокин В. А. (ред. перевода)

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Несмелов С. Н., Дзядух С. М. Влияние приповерхностных варизонных слоев на адмиттанс МДП-структур на основе молекулярно-лучевой эпитаксии $n(p)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) в диапазоне температур 9...77 К 3

Ковалевский А. А., Комар О. М. Исследование самоорганизации нанокластеров тетраоксисилицида титана при разложении воды на полупроводниковом дисилициде титана 20

Дюжев Н. А., Махиборода М. А., Гусев Е. Э., Катеев М. В. Формирование планарной поверхности пластин для проведения технологических операций контактной литографии и бондинга 30

Симаков В. В., Синёв И. В., Смирнов А. В., Осыко И. Д., Гребенников А. И., Сергеев С. А. Влияние освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре 34

Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Формирование структур пленочных преобразователей с заданными параметрами 40

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Лобанов С. В., Федоров И. А., Шешин Е. П., Григорьева И. Г., Антонов А. А. Разработка автоэмиссионных катодов методом прессования пирографита с тройным карбонатом 45

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Дорофеев Р. Ю., Козлов Д. В., Смирнов И. П., Жуков А. А. Влияние технологических погрешностей изготовления микросистемного вибрационного модулятора электрических полей на его характеристики 53

Адамов Ю. Ф., Балака Е. С., Исаева Т. Ю., Матвеев О. С. Распределенная система защиты КМОП-микросхем от электростатических разрядов 60

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. 19

No. 1

2017

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., Acad. RAS
Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. 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
Labunov V. A., (Belorussia), Sci. (Phys.-Math.), Acad. NASB
Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Surov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. 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.
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.
Petrinin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Ryzhii M. V., (Japan), PhD (Phys.), 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.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
Lysenko A. V. (Executive secretary)
Chugunova A. V.
Grigorin-Ryabova E. V.
Fokin V. A.

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 Web of Science

Published since November 1999

CONTENTS

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

- Voitsekhovsky A. V., Kulchitsky N. A., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Impact of the Near-surface Graded-gap Layers on the Admittance of MIS Structures Based on Molecular Beam Epitaxy $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) within the Temperature Range of (9...77) K 13
- Kovalevsky A. A., Komar O. M.** Investigation of Self-Organization of Nanoclusters of TiSiO_4 during Decomposition of Water on a Semiconductor Titanium Disilicide 26
- Djuzhev N. A., Makhiboroda M. A., Gusev E. E., Kateev M. V.** Formation of the Plates' Planar Surfaces for Carrying out of the Technological Operations of Contact Lithography and Bonding 32
- Simakov V. V., Sinev I. V., Smirnov A. V., Osyko I. D., Grebennikov A. I., Sergeyev S. A.** Influence of Light on the Gas Sensitivity of the Thin Films of Tin Dioxide to Ethanol Vapors at Room Temperature 37
- Mustafayev G. A., Mustafayeva D. G., Mustafayev M. G.** Formation of Structures of Film Converters with the Set-Up Parameters 42

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

- Lobanov S. V., Fedorov I. A., Sheshin E. P., Grigoryeva I. G., Antonov A. A.** Development of the Field Emission Cathodes by Pressing of Pyrolytic Graphite with Triple Carbonate 50

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

- Dorofeyev R. Yu., Kozlov D. V., Smirnov I. P., Zhukov A. A.** Influence of the Technological Errors of Manufacturing of the Microsystem Vibration Modulator of Electric Fields on its Characteristics . . . 57
- Adamov Yu. F., Balaka E. S., Isayeva T. Yu., Matveyenko O. S.** Distributed ESD Protection System for Nanometer CMOS Circuits . . . 63

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: vav43@mail.tsu.ru,

Н. А. Кульчицкий^{2,3}, д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com,

С. Н. Несмелов¹, канд. физ.-мат. наук., ст. науч. сотр.,

С. М. Дзядах¹, канд. физ.-мат. наук., ст. науч. сотр.,

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, (г. Томск)

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

³Московский технологический университет (г. Москва)

ВЛИЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ВАРИЗОННЫХ СЛОЕВ НА АДМИТТАНС МДП-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 9...77 К

Поступила в редакцию 20.07.2016

Рассмотрены возможности исследования электрофизических свойств МДП-структур на основе $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$), выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии, в широком диапазоне температур и частот. Установлено, что создание варизонного слоя приводит к увеличению гистерезиса электрических характеристик, изменению вида вольт-фарадных характеристик, увеличению времени перезарядки поверхностных состояний.

Ключевые слова: МДП-структуры, HgCdTe , молекулярно-лучевая эпитаксия, адмиттанс, варизонный слой

Введение

Фундаментальные свойства узкозонного полупроводникового твердого раствора теллурида кадмия и ртути ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, HgCdTe) давно используются при создании высокочувствительных инфракрасных детекторов [1, 2]. Несмотря на появление новых типов детекторов этот материал является основным кандидатом для создания инфракрасных сенсоров нового поколения [3, 4]. Ширина запрещенной зоны $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ зависит от содержания CdTe , что позволяет создать на основе данного материала детекторы для различных спектральных областей, в том числе для спектральных диапазонов окон прозрачности атмосферы 3...5 и 8...14 мкм. Перспективным методом выращивания HgCdTe является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), которая позволяет выращивать пленки с заданным распределением состава по толщине эпитаксиальной пленки. Эта возможность используется для оптимизации характеристик инфракрасных детекторов, например, путем создания приповерхностных варизонных слоев с повышенным содержанием CdTe . Создание таких слоев позволяет улучшить

пороговые характеристики инфракрасных детекторов на основе HgCdTe за счет снижения влияния поверхностной рекомбинации на время жизни фотоносителей в объеме эпитаксиальной пленки [5, 6].

Важной технологической операцией при создании приборов оптоэлектроники на основе HgCdTe является нанесение на поверхность пассивирующих слоев. Требования к пассивирующим покрытиям для различных типов инфракрасных детекторов сформулированы, например, в работе [1]. Структура металл—диэлектрик—полупроводник является удобным инструментом для исследования свойств диэлектрика, границы раздела и приповерхностного слоя полупроводника. К настоящему времени исследованы комбинации HgCdTe , выращенного объемными методами или жидкофазной эпитаксией, с различными диэлектрическими покрытиями [1, 2]. Для пассивации HgCdTe хорошо подходит теллурид кадмия, но поиски новых пассивирующих покрытий продолжаются и сегодня [7, 8]. Например, на основе CdTe нельзя создать антиотражающее покрытие при фронтальной засветке инфракрасного детектора ввиду большого показа-

теля преломления материала, поэтому для решения данной проблемы используют двухслойный диэлектрик CdTe/ZnS [2]. Кроме того, CdTe обычно имеет невысокую электрическую прочность, что затрудняет характеризацию свойств пассивирующего покрытия путем электрофизических измерений.

Возможности применения традиционных методов характеристики пассивирующих покрытий путем исследования электрофизических характеристик МДП-структур [9, 10] ограничены такими особенностями МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe, как большое значение сопротивления объема эпитаксиальной пленки, а также возможное наличие приповерхностного варизонного слоя. Первые исследования электрофизических характеристик МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe, выращенных на подложках из CdZnTe, были проведены в Texas Instruments Ins., Dallas, USA [11–13], причем МДП-структуры формировали на основе материала, содержащего сверхрешетку [11] и *n*-изотипный гетеропереход [13] в активной области. Позже начались исследования свойств МДП-структур на основе варизонного МЛЭ HgCdTe, выращенного на альтернативных подложках в Институте физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН, Россия [11–15]. Известны теоретические исследования механизмов формирования электрофизических характеристик МДП-структур на основе варизонного полупроводника [19–23], но обычно сравнения результатов теоретического исследования с экспериментальными результатами не проводили. С развитием эпитаксиальных технологий формирования HgCdTe стали появляться работы, в которых предлагались методики обработки экспериментальных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) МДП-структур на основе HgCdTe с неоднородным распределением состава [24, 25]. Так, в работе [24] реальный профиль состава в варизонном слое MOVPE HgCdTe, который возникал в результате отжига в атмосфере Cd/Hg, был заменен ступенчатым приближением. В работе [25] предложено оценивать концентрацию основных носителей в варизонном LPE HgCdTe по наклону вольт-фарадной характеристики в режиме обеднения, что дает завышенные значения концентрации вследствие экранирующего действия поверхностных состояний, а исследовать состав по значению емкости в минимуме низкочастотной вольт-фарадной характеристики.

Отметим, что большинство исследований электрофизических характеристик МДП-структур на основе варизонного МЛЭ HgCdTe проводили при температуре 77 К. Дополнительную информацию о процессах в МДП-структурах на основе МЛЭ HgCdTe могут дать исследования электрофизичес-

ких характеристик в более широком диапазоне температур. Так, в работах [12, 26–28] исследования проводили при температурах, меньших чем 77 К, а в работе [29] адмиттанс МДП-структур на основе объемного *p*-Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te исследовали в диапазоне температур 75...120 К. Также информативно исследование адмиттанса в широком диапазоне частот, например, в работе [30] адмиттанс МДП-структур на основе объемного *n*-Hg_{0,7}Cd_{0,3}Te исследовали в диапазоне частот от 1 МГц до 4 МГц.

Таким образом, систематических исследований адмиттанса МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe с приповерхностными варизонными слоями пока не проведено, а методики характеристики диэлектрика, границы раздела и приповерхностного слоя полупроводника путем измерений адмиттанса МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe в широком диапазоне температур пока не разработаны.

Цель данной статьи — обобщение и анализ результатов исследований адмиттанса МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe, в том числе с приповерхностными варизонными слоями, для разработки методик оценки качества пассивирующих покрытий приборов оптоэлектроники на основе МЛЭ HgCdTe.

Образцы и методики эксперимента

Исследуемые МДП-структуры изготавливали на основе *n(p)*-Hg_{1-x}Cd_xTe, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии на альтернативных подложках GaAs(013) или Si(013). Состав в рабочем слое изменялся от *x* = 0,19 до *x* = 0,40. При выращивании гетероструктур с обеих сторон рабочего слоя создавались варизонные слои с повышенным компонентным составом CdTe. До нанесения диэлектрических покрытий для исследуемых гетероструктур с помощью метода Холла при температуре 78 К были определены концентрации основных носителей, подвижности электронов и проводимости. Некоторые структуры создавали в двух вариантах: для части гетероструктуры диэлектрик наносили поверх варизонного слоя, а для другой части проводили предварительное удаление приповерхностного варизонного слоя путем травления поверхности в растворе Br₂-HBr, а затем наносили диэлектрик (обычно SiO₂/Si₃N₄ или Al₂O₃). Далее наносили индиевые полевые электроды, причем площадь электрода определяли для каждой исследованной структуры. Распределение состава по толщине эпитаксиальной пленки для типичной структуры с *x* = 0,22, измеренное автоматическим эллипсометром в процессе роста, показано на рис. 1. На рис. 2 дано схематическое изображение исследуемых МДП-структур. При расчетах для аппроксимации распределения содержания CdTe(*x*)

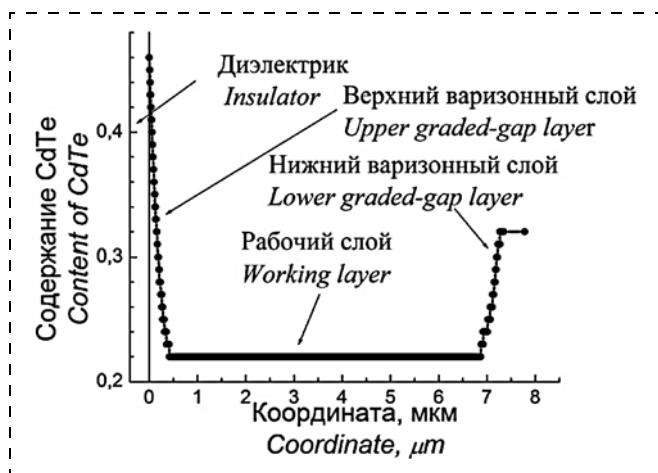


Рис. 1. Типичное распределение состава по толщине гетероэпитаксиальной пленки МЛЭ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при $x = 0,22$

Fig. 1. Typical distribution of the composition by thickness of MBE heteroepitaxial film of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ at $x = 0,22$

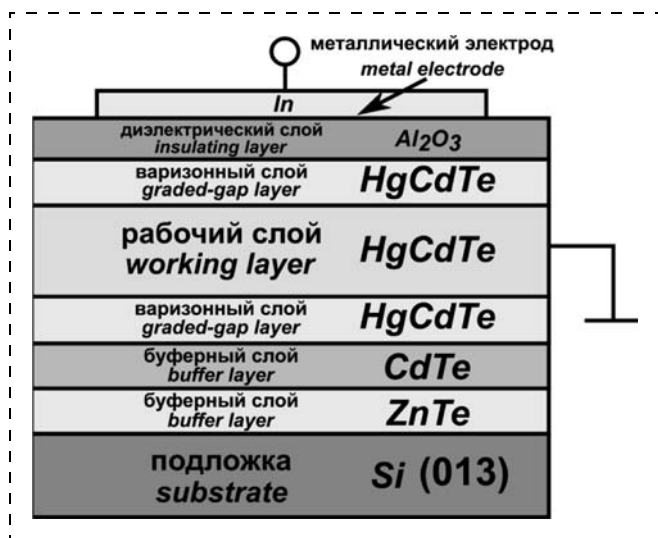


Рис. 2. Схематическое представление исследуемой МДП-структуры с варизонным слоем, подложкой из $\text{Si}(013)$ и с Al_2O_3 в качестве диэлектрика

Fig. 2. Schematic presentation of a MIS structure with graded-gap layer grown on $\text{Si}(013)$ substrate with Al_2O_3 insulator

от координаты z в приповерхностном слое использовали следующую формулу:

$$x(z) = x_0 + A_1 \exp\left(-\frac{z}{B_1}\right),$$

где x_0 — состав в рабочем слое; A_1 и B_1 — коэффициенты, которые определяют распределение состава. Сумма $A_1 + x_0$ определяет состав на поверхности полупроводника и B_1 характеризует скорость уменьшения содержания CdTe к значению состава в рабочем слое x_0 . Использование этой формулы позволяет достаточно точно описывать результаты эллипсометрических измерений. Для типичных варизонных слоев характерны следующие диапазоны

изменения параметров: $A_1 + x_0$ — от 0,43 до 0,48; B_1 — от 0,10 до 0,18 мкм.

Измерения проводили на автоматизированной установке спектроскопии адмиттанса наногетероструктур на базе неоптического криостата Janis и измерителя иммитанса Agilent E4980A. Установка позволяла проводить измерения емкости и проводимости МДП-структур на основе HgCdTe в зависимости от напряжения смещения, частоты тестового сигнала и температуры. При измерении полевых зависимостей емкости и проводимости за прямое направление развертки принимается изменение напряжения от отрицательных значений к положительным, а за обратное направление развертки — от положительных к отрицательным.

Сопротивление объема эпитаксиальной пленки и емкость диэлектрика определяли по результатам измерения адмиттанса МДП-структуры в обогащении. Влияние сопротивления объема на измеряемые емкость и проводимость исключалось для всех измерений. Эквивалентные схемы МДП-структуры в различных режимах и формулы для обработки экспериментальных данных приведены в работах [31, 32].

Электрофизические характеристики МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe

На рис. 3 показаны зависимости емкости и приведенной проводимости от напряжения для МДП-структур на основе МЛЭ $n\text{-Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ с диэлектриком Al_2O_3 и подложкой из $\text{Si}(013)$, изме-

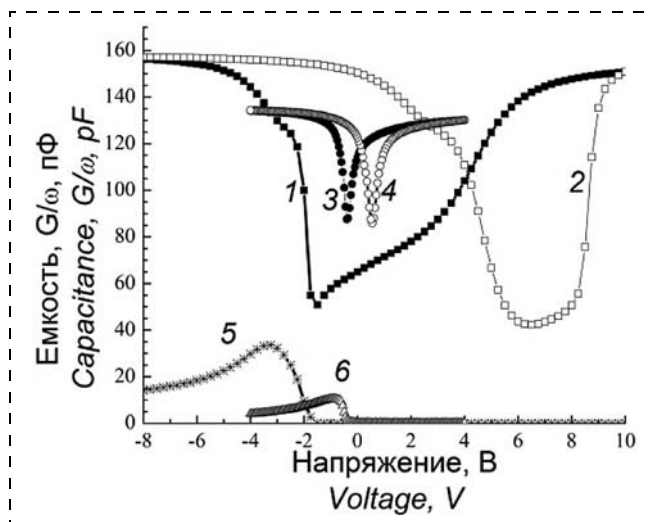


Рис. 3. ВФХ (1—4) и зависимости приведенной проводимости от напряжения (5, 6) МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ с варизонным слоем (1, 2, 5) и без варизонного слоя (3, 4, 6) с диэлектриком Al_2O_3 , измеренные при 77 К при прямой (1, 3, 5, 6) и обратной (2, 4) развертке напряжения на частоте 10 кГц

Fig. 3. CV characteristics (1—4) and dependences of the normalized conductance on voltage (5, 6) of MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ with a graded-gap layer (1, 2, 5) and without a graded-gap layer (3, 4, 6) with Al_2O_3 insulator at 77 K at a forward (1, 3, 5, 6) and reverse (2, 4) voltage scans at frequency of 10 kHz

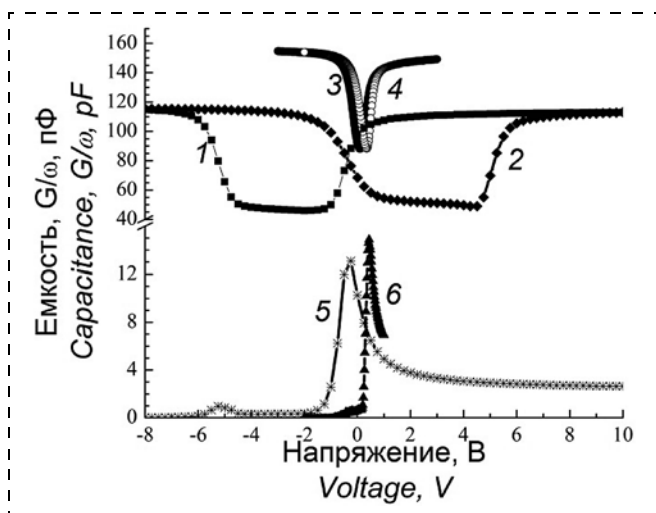


Рис. 4. ВФХ (1–4) и зависимости приведенной проводимости от напряжения (5, 6) МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ с варизонным слоем (1, 2, 5) и без варизонного слоя (3, 4, 6) с диэлектриком Al_2O_3 , измеренные при 77 К при прямой (1, 3, 5, 6) и обратной (2, 4) развертке напряжения на частоте 10 кГц (1–4) и 50 кГц (5, 6)

Fig. 4. CV characteristics (1–4) and dependences of the normalized conductance on voltage (5, 6) of MIS structures on the basis of $p\text{-Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ with a graded-gap layer (1, 2, 5) and without a graded-gap layer (3, 4, 6) with Al_2O_3 insulator at 77 K at a forward (1, 3, 5, 6) and reverse (2, 4) voltage scans at frequency of 10 kHz (1–4) and 50 kHz (5, 6)

ренные при 77 К на частоте 10 кГц при различных развертках напряжения. Из рис. 3 видно, что создание варизонного слоя приводит к увеличению гистерезиса емкостных характеристик, а также ширины и глубины провала ВФХ, которые имеют при данных условиях вид, близкий к низкочастотному. Для структур с варизонным слоем характерен гистерезис, обусловленный захватом носителей заряда на медленные состояния, которые расположены в переходном слое или в диэлектрике, вблизи границы раздела. Основные особенности гистерезиса для МДП-структур с диэлектриками $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ и Al_2O_3 близки и подробно рассмотрены в работе [33]. Увеличение гистерезиса при создании широкозонного слоя в приповерхностной области может быть связано с большим диапазоном изменения поверхностного потенциала в варизонных структурах. Приведенная проводимость возрастает в инверсии, что может использоваться для определения типа проводимости полупроводника в случае полностью низкочастотного вида ВФХ. Другим способом определения типа проводимости является измерение зависимости фотоЭДС от напряжения [34, 35]. Для МДП-структур на основе МЛЭ $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots0,23$) типичен спад фотоЭДС в режиме сильной инверсии, который связан с увеличением роли процессов туннелирования через глубокие уровни.

На рис. 4 показаны ВФХ и зависимости приведенной проводимости от напряжения для

МДП-структур на основе МЛЭ $p\text{-Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ с диэлектриком Al_2O_3 и подложкой из $\text{Si}(013)$, измеренные при 77 К на частотах 10 и 50 кГц при различных развертках напряжения. Из рис. 4 видно, что для ВФХ на частоте 10 кГц при 77 К также типичен практически низкочастотный вид, создание варизонного слоя приводит к увеличению гистерезиса и ширины провала низкочастотной ВФХ. Приведенная проводимость возрастает в инверсии, что может использоваться для определения типа проводимости полупроводника (закономерность, связанная с видом полевой зависимости фотоЭДС для МДП-структур на основе МЛЭ $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots0,23$) не выполняется). Следует отметить, что обычно для МДП-структур на основе МЛЭ $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ меньше проводимость эпитаксиальной пленки и больше сопротивление объема эпитаксиальной пленки, что связано с малой подвижностью дырок.

На рис. 5 показаны ВФХ и зависимости приведенной проводимости от напряжения МДП-структур на основе $n(p)\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ с варизонным слоем и диэлектриком Al_2O_3 , измеренные при 77 К при различных направлениях развертки напряжения и частоте 50 кГц. При увеличении состава рабочего слоя роль варизонных слоев с типичными параметрами уменьшается. Из рис. 5 видно, что на частоте 50 кГц для МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ наблюдается вид ВФХ, близкий к высокочастотному, а для МДП-структур на основе

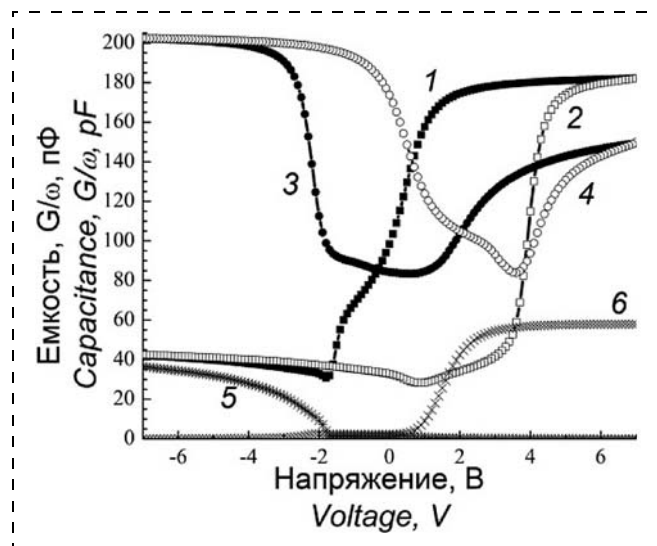


Рис. 5. ВФХ (1–4) и зависимости приведенной проводимости от напряжения (5, 6) МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ (1, 2, 5) и $p\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ (3, 4, 6) с варизонным слоем с диэлектриком Al_2O_3 , измеренные при 77 К при прямой (1, 3, 5, 6) и обратной (2, 4) развертке напряжения и частоте 50 кГц

Fig. 5. CV characteristics (1–4) and dependences of the normalized conductance on voltage (5, 6) of MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ (1, 2, 5) and $p\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ (3, 4, 6) with a graded-gap layer and Al_2O_3 insulator at 77 K at a forward (1, 3, 5, 6) and reverse (2, 4) voltage scans at frequency of 50 kHz

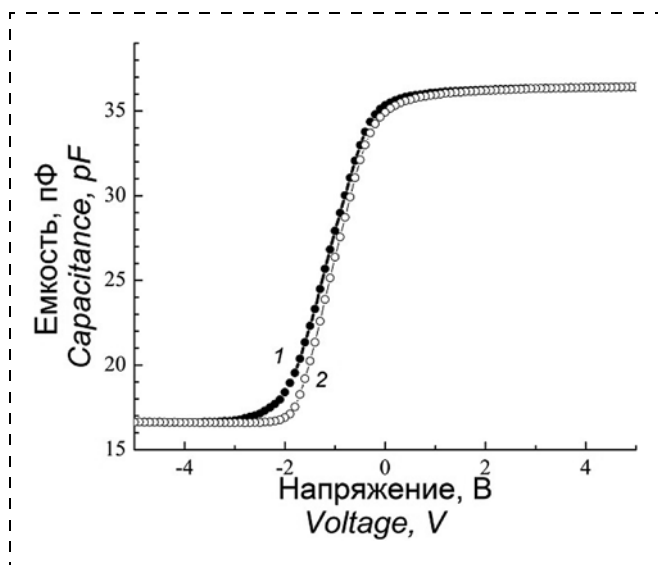


Рис. 6. ВФХ МДП-структуры на основе МЛЭ $n\text{-Hg}_{0,61}\text{Cd}_{0,39}\text{Te}$ с варизонным слоем и двухслойным диэлектриком $\text{CdTe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, измеренные при температуре 77 К на частоте 100 кГц при прямой (1) и обратной (2) развертке напряжения

Fig. 6. CV characteristics of MIS structures on the basis of MBE $n\text{-Hg}_{0,61}\text{Cd}_{0,39}\text{Te}$ with a graded-gap layer and two-layer insulator of $\text{CdTe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 77 K on frequency of 100 kHz at a forward (1) and reverse (2) voltage scans

$p\text{-Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ характерен промежуточный вид ВФХ. В работе [10], посвященной исследованию электрофизических характеристик МДП-структур на основе объемного HgCdTe с анодным оксидом, отмечено, что для состава 0,3 высокочастотный вид ВФХ наблюдается уже на частоте 10 Гц. ВФХ МДП-структур на основе МЛЭ $\text{Hg}_{0,70}\text{Cd}_{0,30}\text{Te}$ принимают высокочастотный вид при значительно более высоких частотах, хотя использование неоптического криостата позволяет исключить влияние фоновой засветки. Из рис. 5 видно, что при $x = 0,30$ приведенная проводимость не уменьшается в сильной инверсии. Гистерезис емкостных характеристик достаточно велик. Значительно уменьшить гистерезис (рис. 6) можно созданием *in situ* в процессе эпитаксиального роста сверху варизонного слоя защитного подслоя CdTe толщиной около 0,25 мкм. Следует отметить, что увеличение диапазона изменения напряжения приводит к появлению заметного гистерезиса и для образцов с подслоем CdTe . Теллурид кадмия образует достаточно качественную границу раздела с HgCdTe , причем минимальная плотность быстрых поверхностных состояний на границе раздела не превышает $2 \times 10^{10} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$.

На рис. 7 приведены зависимости частоты перехода ВФХ от низкочастотного к высокочастотному виду от содержания CdTe в рабочем слое для МДП-структур на основе МЛЭ $p(n)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с варизонными слоями. Значения частот перехода определяли по положению максимума частотной

зависимости приведенной проводимости полупроводника [36] ($2\pi f_1 = 1/R_{\text{опз}} C_{\text{инв}}$, где $R_{\text{опз}}$ — дифференциальное сопротивление области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника, а $C_{\text{инв}}$ — емкость инверсионного слоя). Из рис. 7 видно, что частота перехода уменьшается при увеличении состава в рабочем слое, а также несколько больше для $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Следует отметить, что это возможно связано с меньшими значениями емкости инверсионного слоя для $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ вследствие эффектов вырождения и непараболичности зоны проводимости [37–40]. Для МДП-структур на основе HgCdTe без варизонного слоя частоты перехода несколько больше вследствие увеличения генерационного потока неосновных носителей заряда.

Для расчета идеальных ВФХ необходимо численно решать уравнение Пуассона с учетом реального распределения состава в приповерхностном слое полупроводника. Уравнение Пуассона для варизонного полупроводника может быть записано в следующем виде [40, 41]:

$$\frac{d(\epsilon_s(z)d\phi/dz)}{dz} = -q\rho(z, \phi),$$

где $\rho(z, \phi)$ — плотность индуцированного заряда в ОПЗ; $\epsilon_s(z)$ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, которая зависит от координаты в варизонном слое; q — заряд электрона; ϕ — потен-

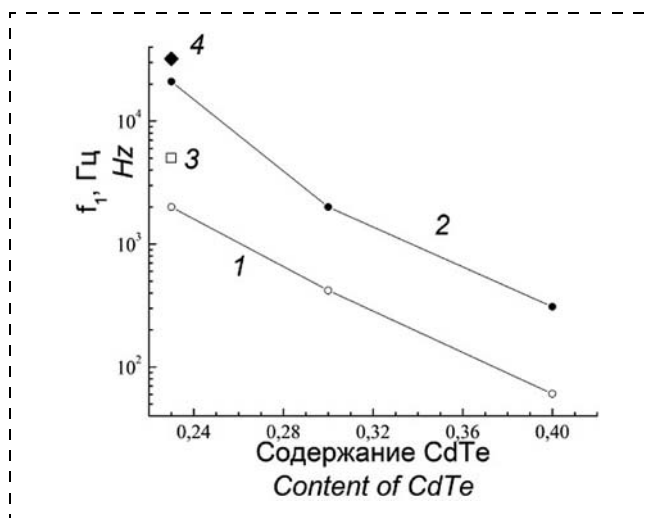


Рис. 7. Зависимости частоты перехода ВФХ к высокочастотному виду (f_1) от содержания CdTe в рабочем слое при температуре 77 К для МДП-структур на основе МЛЭ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ n -типа (1) и p -типа (2) проводимости с варизонным слоем. Точками показаны частоты f_1 для МДП-структур на основе МЛЭ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ n - (3) и p -типа (4) проводимости без варизонного слоя

Fig. 7. Dependences of the frequency of transition of a CV characteristics to a high-frequency behavior (f_1) on the content of CdTe in the working layer at 77 K for MIS structures on the basis of MBE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with n -type (1) and p -type (2) of conductivity with a graded-gap layer. The points designate the frequencies f_1 for MIS structures on the basis of MBE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with n - (3) and p -type (4) of conductivity without a graded-gap layer

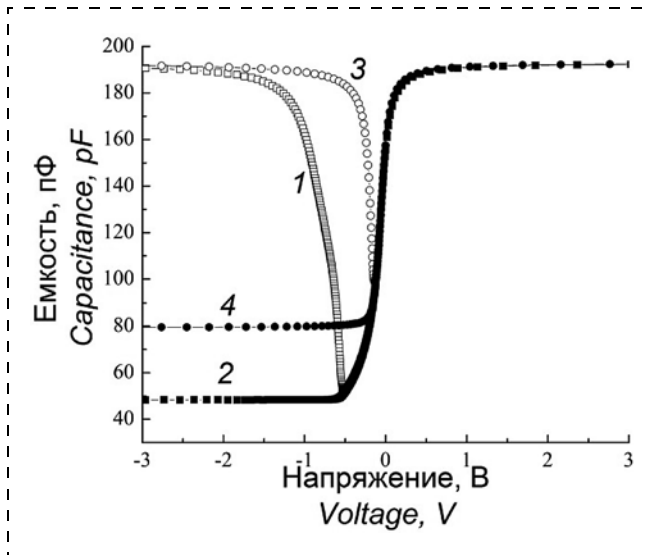


Рис. 8. Расчетные низкочастотные (1, 3) и высокочастотные (2, 4) ВФХ МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 1,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) с варизонным слоем (1, 2) и без варизонного слоя (3, 4) при температуре 77 К

Fig. 8. Calculated low-frequency (1, 3) and high-frequency (2, 4) CV characteristics of MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 1,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) with a graded-gap layer (1, 2) and without a graded-gap layer (3, 4) at 77 K

циал; z — расстояние от границы раздела. При расчетах предполагалась локальная электронейтральность, уравнение решали с учетом изменения диэлектрической проницаемости, ширины запрещенной зоны и собственной концентрации носителей в приповерхностном варизонном слое. Граничные условия могут быть записаны в следующем виде:

$$\varphi(0) = \varphi_s,$$

$$\varphi(\infty) = d\varphi/dz|_{z \rightarrow \infty} = 0,$$

где φ_s — поверхностный потенциал.

На рис. 8 приведены низкочастотные и высокочастотные ВФХ МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ с варизонным слоем и без такого слоя, рассчитанные при 77 К и концентрации электронов, равной $1,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В режиме обогащения ВФХ не зависят от наличия варизонного слоя. Зависимость вида ВФХ от наличия варизонного слоя связана с уменьшением собственной концентрации (и концентрации неосновных носителей заряда) при заданном поверхностном потенциале, что связано с увеличением состава в приповерхностном слое HgCdTe . При этом для варизонных структур увеличивается диапазон изменения поверхностного потенциала. Для анализа ВФХ в обеднении—инверсии (вблизи минимума низкочастотной ВФХ) учет эффектов вырождения и непараболичности зоны проводимости не обязателен, поскольку эти эффекты проявляются для МДП-структур на основе $n\text{-HgCdTe}$ в режиме обо-

гащения и приводят к отсутствию насыщения поверхностного потенциала при увеличении положительного напряжения и к меньшему значению емкости основных носителей в обогащении [37, 40]. Соответственно, для МДП-структур на основе $p\text{-HgCdTe}$ данные эффекты проявляются в режиме сильной инверсии и приводят к отсутствию насыщения поверхностного потенциала при увеличении отрицательного напряжения и к меньшему значению емкости неосновных носителей в режиме сильной инверсии.

Определение концентрации основных носителей в приповерхностном слое HgCdTe и плотности поверхностных состояний

Для корректного определения большинства параметров МДП-структур необходимо знать концентрацию основных носителей заряда в приповерхностном слое эпитаксиальной пленки HgCdTe , которая может существенно отличаться от усредненной концентрации, определенной, например, методом Холла. Для традиционных полупроводников концентрацию основных носителей заряда часто определяют из высокочастотного значения емкости МДП-структуры в режиме сильной инверсии [9]. Проблемой является то, что высокочастотная относительно времени перезарядки инверсионного слоя ВФХ для МДП-структур на основе МЛЭ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x < 0,23$) при 77 К наблюдается при частотах порядка нескольких мегагерц, при которых очень велико влияние на измеряемый адмиттанс сопротивления объема эпитаксиальной пленки. Этот метод можно использовать для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x > 0,3$), для которых высокочастотный вид ВФХ наблюдается при значительно меньших частотах. При этом в случае наличия приповерхностного варизонного слоя необходим численный расчет идеальной ВФХ с учетом реального профиля распределения состава по толщине пленки. Другой метод определения концентрации основных носителей и зависимости концентрации основных носителей от координаты в приповерхностном слое полупроводника требует построения зависимости от напряжения смещения величины, обратной квадрату емкости МДП-структуры в режиме обеднения [42]. Этот метод, первоначально разработанный для неравновесно-обедненных структур, можно применять и для равновесной ВФХ в рамках приближения истощенного слоя, хотя поверхностные состояния (ПС) обычно приводят к завышенным значениям концентрации [9, 43]. Если ПС не успевают перезарядаться при изменении тестового напряжения, то концентрацию основных носителей заряда можно найти по значению емкости МДП-структуры в минимуме низкочастотной ВФХ [44].

Отметим, что следует различать высокочастотность ВФХ относительно времени формирования инверсионного слоя и относительно времени перезарядки ПС. Например, в работе [9] рассмотрена МДП-структура на основе кремния, ВФХ которой в широком диапазоне частот (100 Гц...10 МГц) является высокочастотной относительно времени формирования инверсионного слоя, но не является высокочастотной относительно времени перезарядки ПС.

Создание приповерхностного варизонного слоя с повышенным содержанием CdTe приводит к значительному увеличению времени перезарядки ПС, но не вызывает существенного увеличения времени формирования инверсионного слоя, поскольку ширина области пространственного заряда (ОПЗ) обычно больше толщины верхнего варизонного слоя с типичными параметрами. ВФХ МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) на частотах 10...50 кГц является высокочастотной относительно времени перезарядки ПС [45, 46], но не является высокочастотной относительно времени формирования инверсионного слоя. Для структур с варизонным слоем зависимости емкости при 77 К в минимуме низкочастотной ВФХ от частоты (частотной дисперсии) не наблюдается, поскольку ПС, расположенные вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника, не успевают перезарядаться вслед за тестовым сигналом и не дают вклада в емкость МДП-структуры. Частотной дисперсии емкости в минимуме ВФХ не наблюдается при 77 К и для структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя, поскольку в диапазоне частот 10 кГц...1 МГц все поверхностные состояния успевают перезарядаться при изменении тестового напряжения и вклад емкости поверхностных состояний в полную емкость МДП-структуры максимален и постоянен. С помощью формулы из работы [10] можно оценить время перезарядки поверхностных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника, которое для $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ без варизонного слоя при 77 К имеет порядок единиц микросекунд, а для структур с варизонным слоем принимает гигантские значения (10^6 с и более) [45]. Таким образом, для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) с варизонным слоем можно найти концентрацию основных носителей заряда путем численного расчета ВФХ с учетом варизонного слоя при различных концентрациях основных носителей заряда. При совпадении экспериментального значения емкости в минимуме ВФХ с расчетным значением использованная при расчете концентрация основных носителей заряда соответствует концентрации в приповерхностном слое HgCdTe .

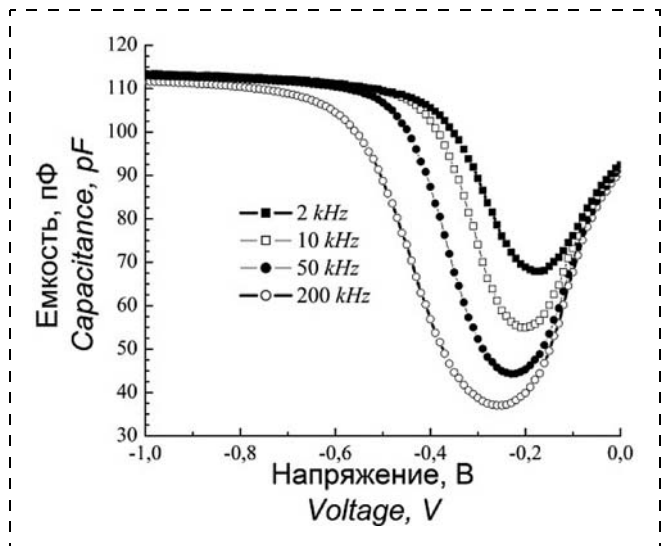


Рис. 9. Фрагменты ВФХ для МДП-структуры на основе МЛЭ $n\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ без варизонного слоя, измеренные при 9 К при прямой развертке напряжения на различных частотах

Fig. 9. Fragments of CV characteristics for MIS structures on the basis of MBE of $n\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ without a graded-gap layer measured at 9 K at a forward voltage scan on various frequencies

Для определения концентрации основных носителей заряда в МДП-структурах на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя необходимо исследовать адмиттанс при низких температурах. При пониженных температурах наблюдается частотная дисперсия емкости в минимуме ВФХ для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя (рис. 9). На рис. 10 показаны частотные зависимости емкости в минимуме ВФХ при различных температурах.

Появление частотной дисперсии емкости в минимуме ВФХ для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя связано с увеличением при охлаждении времени перезарядки ПС, расположенных вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника. Увеличение времени перезарядки при охлаждении связано с уменьшением собственной концентрации при уменьшении температуры. Для структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя можно определить концентрацию основных носителей заряда из измерений адмиттанса при низких температурах и достаточно высоких частотах. При этом можно воспользоваться численным или аналитическим расчетом ВФХ при низких температурах для однородного полупроводника, а можно решить уравнения из работы [47] относительно значений емкости в минимуме низкочастотной ВФХ и соответствующего поверхностного потенциала. Использование приближенных выражений [48] возможно только при достаточно высоких температурах, когда $u_B \leq 30$ ($u_B = \ln(n_0/n_i)$), где n_0 — концентрация основных носителей заряда, а

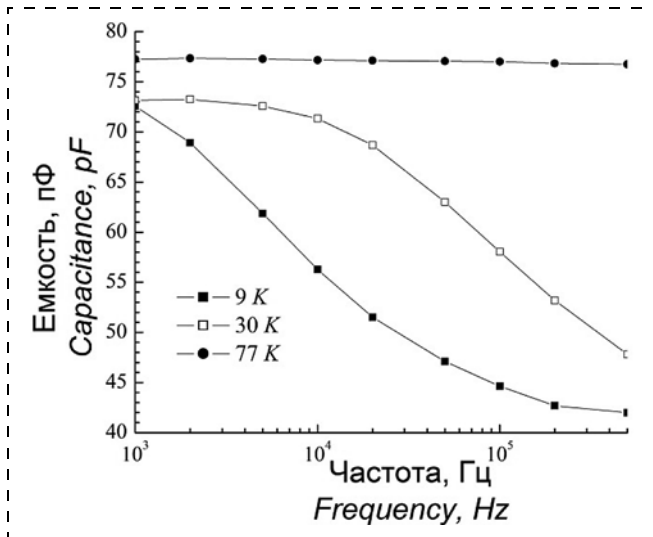


Рис. 10. Частотные зависимости емкости в минимуме низкочастотной ВФХ для МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ без варизонного слоя, измеренные при прямой развертке напряжения при различных температурах

Fig. 10. Frequency dependences of the capacitance in the minimum of low-frequency CV characteristics for MIS structure on the basis of $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ without a graded-gap layer measured at a forward voltage scan at various temperatures

n_i — собственная концентрация). Определенные при низких температурах для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) без варизонного слоя значения концентрации основных носителей заряда оказались достаточно близки к концентрации, определенной методом Холла при 78 К. Например, определены значения $4,2 \times 10^{14}$, $5,2 \times 10^{14}$ и $3,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при интегральных холловских концентрациях $5,4 \times 10^{14}$, $3,4 \times 10^{14}$ и $4,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно). Следует отметить, что применение данного метода определения концентрации для МДП-структур на основе вакансионно-легированного $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) без варизонного слоя сопряжено со значительными трудностями, поскольку для вакансионно-легированного материала типично значительное увеличение последовательного сопротивления эпитаксиальной пленки при низких температурах вследствие неполной ионизации вакансионных дефектов акцепторного типа (рис. 11). Поскольку, для $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$), легированного собственными дефектами донорного типа, в диапазоне температур 9...77 К концентрация электронов не зависит от температуры, то можно оценить плотность поверхностных состояний в структурах без варизонного слоя при 77 К по низкочастотной методике [49].

Следует отметить, что для структур с варизонным слоем времена перезарядки поверхностных состояний очень велики и можно использовать высокочастотный метод для определения спектра поверхностных состояний. При этом необходимо учитывать, что, например, для МДП-структур на

основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) с варизонным слоем наклон емкостной характеристики в обеднении более крутой при обратной развертке напряжения (см. рис. 3), поскольку при прямой развертке напряжения в обеднении частично происходит перезарядка медленных поверхностных состояний. Поэтому для расчета спектра ПС для МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) с варизонным слоем надо использовать ВФХ, измеренную при обратной развертке напряжения, а для МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) с варизонным слоем следует использовать ВФХ, измеренную при прямой развертке напряжения (хотя для дырочного материала этот эффект выражен слабее [33]). На рис. 12 приведен типичный спектр ПС для МДП-структуры на основе $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ с варизонным слоем и уровень плотности быстрых поверхностных состояний для структуры на основе $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ без варизонного слоя, найденные по предложенным методикам.

Поскольку ВФХ для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) с варизонным слоем имеют высокочастотный вид относительно времени перезарядки поверхностных состояний, то определив концентрацию электронов можно легко найти емкость и напряжение плоских зон, которые будут различными при прямой и обратной развертке напряжения вследствие значительного гистерезиса инжекционного типа. Для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21\dots 0,23$) без варизонного слоя определить напряжение плоских зон из

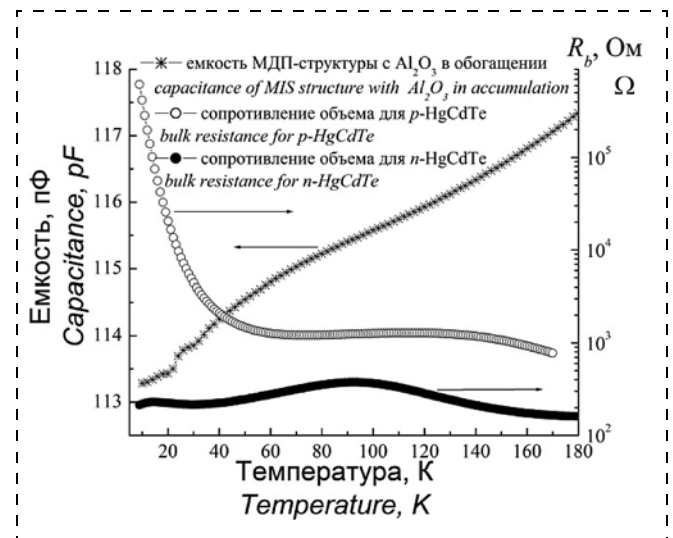


Рис. 11. Зависимости емкости в режиме обогащения, а также сопротивления объема эпитаксиальной пленки (R_b) для $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ и $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ от температуры, измеренные на частоте 200 кГц

Fig. 11. Dependences of the capacitance in the accumulation mode, and also resistance of the epitaxial film bulk (R_b) for $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ and $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ on temperature measured on frequency of 200 kHz

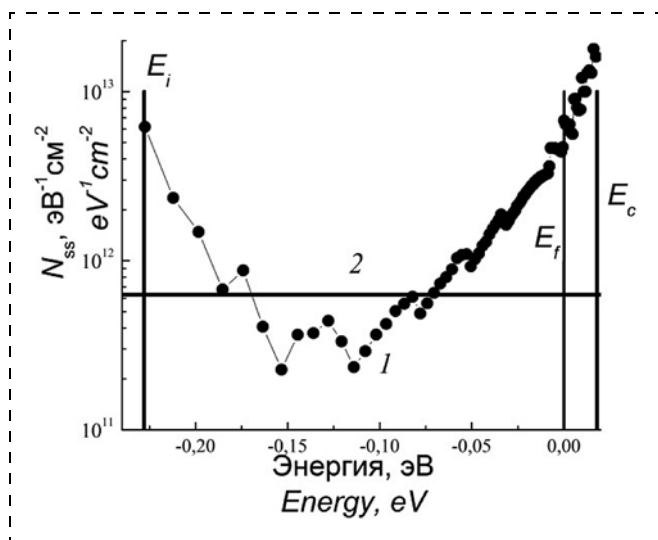


Рис. 12. Спектр быстрых поверхностных состояний $N_{ss}(E)$ для МДП-структуры на основе $n\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ с варизонным слоем (1) и уровень плотности быстрых поверхностных состояний для структуры на основе $n\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ без варизонного слоя (2)

Fig. 12. Spectrum of fast surface states $N_{ss}(E)$ for MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ with a graded-gap layer (1) and level of density of the fast surface states for a structure on the basis of $n\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ without a graded-gap layer (2)

измерений адмиттанса проблематично, поскольку емкость МДП-структуры увеличивается вследствие вклада емкости ПС.

Заключение

Таким образом, экспериментально исследованы вольт-фарадные характеристики и зависимости приведенной проводимости от напряжения для МДП-структур на основе МЛЭ $n(p)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) с варизонным слоем и без варизонного слоя. Наличие варизонного слоя приводит к значительному увеличению гистерезиса электрофизических характеристик для МДП-структур с диэлектриками $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ и Al_2O_3 , который связан с перезарядкой медленных состояний в диэлектрике вблизи границы раздела и в переходном слое между диэлектриком и полупроводником. Нанесение *in situ* в процессе эпитаксиального выращивания слоя CdTe сверху варизонного слоя позволяет устранить гистерезис при небольших диапазонах изменения напряжения смещения. Создание варизонного слоя также приводит к уменьшению собственной концентрации в приповерхностном слое полупроводника, а также к увеличению диапазона изменения поверхностного потенциала при изменении напряжения смещения, что проявляется в изменении вида вольт-фарадных характеристик (более глубокому и широкому провалу емкости для низкочастотной ВФХ, меньшему значению высокочастотной емкости в сильной инверсии).

Показано, что создание приповерхностного варизонного слоя с повышенным содержанием CdTe приводит к значительному увеличению времени перезарядки поверхностных состояний. ВФХ МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) на частотах 10...50 кГц является высокочастотной относительно времени перезарядки поверхностных состояний, но не является высокочастотной относительно времени формирования инверсионного слоя. Для структур с варизонным слоем при 77 К из измерений значения емкости в минимуме низкочастотной ВФХ можно определить концентрацию основных носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника, а затем емкость и напряжение плоских зон, а также спектр поверхностных состояний. Для структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя для определения концентрации электронов необходимо измерение адмиттанса при низких температурах (10...15 К), когда ВФХ на достаточно высоких частотах принимают высокочастотный вид относительно времени перезарядки поверхностных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника. Для структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя можно оценить плотность поверхностных состояний при 77 К. МДП-структуры на основе $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21...0,23$) без варизонного слоя при 10...15 К сложны для исследования вследствие больших значений сопротивления объема эпитаксиальной пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 16-42-700759. Авторы благодарны сотрудникам Института физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН Варавину В. С., Васильеву В. В., Дворецкому С. А., Михайлову Н. Н., Якушеву М. В., Сидорову Г. Ю., Парму И. О. за предоставленные эпитаксиальные структуры.

Список литературы

1. Rogalski A. Infrared detectors, 2nd ed. New York: CRC Press, 2011. 876 p.
2. Capper P., Garland J. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications. Chichester: Wiley, 2010. 590 p.
3. Lei W., Antoszewski J., Faraone L. Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2, N. 4. P. 041303.
4. Kinch M. A. The future of infrared; III—Vs or HgCdTe ? // Journal of Electronic Materials. 2015. Vol. 44, N. 9. P. 2969—2976.
5. Овсяк В. Н., Курьшев Г. Л., Сидоров Ю. Г. и др. Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона. Новосибирск: Наука, 2001. 376 с.
6. Сидоров Ю. Г., Дворецкий С. А., Варавин В. С. и др. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий—ртуть—теллур на "альтернативных" подложках // ФТП. 2001. Т. 35, № 9. С. 1092—1101.

7. Zhang J., Umana-Membreno G. A., Gu R. et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for HgCdTe Surface Passivation // *Journal of Electronic Materials*. 2015. Vol. 44, N. 9. P. 2990—3001.
8. Fu R., Pattison J. Advanced thin conformal Al₂O₃ films for high aspect ratio mercury cadmium telluride sensors // *Optical Engineering*. 2012. Vol. 51, N. 10. P. 104003-1—104003-4.
9. Nicollian E. H., Brews J. R. MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology. New York: Wiley, 1982. 906 p.
10. Kinch M. A. Metal-Insulator-Semiconductor Infrared Detectors // *Semiconductors and Semimetals*. 1981. Vol. 18. P. 313—378.
11. Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J. Metal—insulator—semiconductor properties of HgTe—CdTe superlattices // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988. Vol. 6, N. 4. P. 2685—2692.
12. Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J. Effects of defects on metal-insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1989. Vol. 7, N. 2. P. 523—527.
13. Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J. Metal—insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe heterostructures // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1990. Vol. 8, N. 2. P. 1226—1232.
14. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Кульчицкий Н. А. Емкостные свойства МДП-структур HgCdTe/SiO₂/Si₃N₄ // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2005. № 4. С. 35—38.
15. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядах С. М. и др. Свойства МДП-структур на основе варизонного HgCdTe, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // *ФТП*. 2008. Т. 42, № 11. С. 1327—1332.
16. Овсяк В. Н., Ярцев А. В. Исследование вольт-фарадных характеристик МДП-структур на основе МЛЭ CdHgTe *n*- и *p*-типа // *Прикладная физика*. 2007. № 5. С. 80—83.
17. Васильев В. В., Машуков Ю. П. Вольт-фарадные характеристики структур на основе *p*-Cd_{0,27}Hg_{0,73}Te с широкозонным варизонным слоем на поверхности // *ФТП*. 2007. Т. 41, № 1. С. 38—44.
18. Васильев В. В., Машуков Ю. П. Исследование МДП-структур на основе МЛЭ Cd_xHg_{1-x}Te с анодным окислом // *Прикладная физика*. 2010. № 4. С. 106—110.
19. Варламов И. В., Вьюков Л. А. Особенности вольт-фарадных характеристик варизонных МДП-структур // *ФТП*. 1987. Т. 21, № 6. С. 1064—1067.
20. Бузанева Е. В. Микроструктуры интегральной электроники. М.: Радио и связь, 1990. 304 с.
21. Зон Б. А., Клейменов С. Э., Лихолет А. Н., Фетисова С. В. Модель полупроводника с переходной областью переменного состава // *Микроэлектроника*. 1992. Т. 21, № 4. С. 18—22.
22. Ковалевская Т. Е., Овсяк В. Н. О распределении потенциала в тонких слоях HgCdTe с варизонными слоями // *Автоматика*. 2004. Т. 40, № 4. С. 57—69.
23. Предеин А. В., Васильев В. В. Особенности изгиба зон на поверхности варизонного Hg_{1-x}Cd_xTe // *Прикладная физика*. 2011. № 5. С. 41—48.
24. An S. Y., Kim J. S., Seo D. W. et al. Passivation of HgCdTe pn diode junction by compositionally graded HgCdTe formed by annealing in a Cd/Hg atmosphere // *Journal of Electronic Materials*. 2002. Vol. 31, N. 7. P. 683—687.
25. Rosbeck J. P., Harper M. E. Doping and composition profiling in Hg_{1-x}Cd_xTe by the graded capacitance-voltage method // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 62, N. 5. P. 1717—1722.
26. Yang M. J., Yang C. H., Kinch M. A. et al. Interface properties of HgCdTe metal-insulator-semiconductor capacitors // *Applied Physics Letters*. 1989. Vol. 54, N. 3. P. 265—267.
27. Zvara M., Grill R., Hlidak P. et al. Interface trap conductance spectroscopy of a narrow-gap Hg_{1-x}Cd_xTe (*x* approximately = 0,2) MIS device // *Semiconductor science and technology*. 1995. Vol. 10, N. 8. P. 1145.
28. He W., Celik-Butler Z. 1/f noise and dark current components in HgCdTe MIS infrared detectors // *Solid-State Electronics*. 1996. Vol. 39, N. 1. P. 127—132.
29. Nemirovsky Y., Bloom I. Admittance measurements of metal—insulator—semiconductor devices in *p*-type HgCdTe // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988. Vol. 6, N. 4. P. 2710—2715.
30. Tsau G. H., Sher A., Madou M. et al. Low-frequency admittance measurements on the HgCdTe/Photox SiO₂ interface // *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 59, N. 4. P. 1238—1244.
31. Voitsekhovskii A., Nesmelov S., Dzyadukh S. Influence of composition of the near-surface graded-gap layer on the admittance of metal-insulator-semiconductor structures based on graded-gap MBE *n*-Hg_{1-x}Cd_xTe in wide temperature range // *Opto-Electronics Review*. 2014. Vol. 22, N. 4. P. 236—244.
32. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядах С. М. и др. Исследование методами проводимости и фотоэда МДП-структур на основе варизонного гетероэпитаксиального HgCdTe, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // *Известия вузов. Физика*. 2009. Т. 52, № 10. С. 3—18.
33. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядах С. М. Гистерезисные явления в МДП-структурах на основе варизонного МЛЭ HgCdTe с двухслойным плазмохимическим диэлектриком SiO₂/Si₃N₄ // *Известия вузов. Физика*. 2015. Т. 58, № 4. С. 97—106.
34. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Коханенко А. П. и др. Фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе гетероэпитаксиального HgCdTe // *Известия вузов. Физика*. 2005. Т. 48, № 2. С. 35—39.
35. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Photoelectrical characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 551. P. 92—97.
36. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядах С. М. Адмиттанс МДП-структур на основе варизонного МЛЭ *p*-Hg_{1-x}Cd_xTe (*x* = 0,22...0,23) в режиме сильной инверсии // *Известия вузов. Физика*. 2014. Т. 57, № 8. С. 59—69.
37. Bloom I., Nemirovsky Y. Bulk levels and interface calculations for narrow band-gap semiconductors // *Solid-state electronics*. 1988. Vol. 31, N. 1. P. 17—25.
38. Michael M., Leonard W. F. MIS capacitance and derivative of capacitance, with application to nonparabolic band semiconductors // *Solid-State Electronics*. 1974. Vol. 17, N. 1. P. 71—85.
39. Bhan R. K., Dhar V. Carrier density approximation for non-parabolic and highly degenerate HgCdTe semiconductors // *Semiconductor science and technology*. 2003. Vol. 19, N. 3. P. 413.
40. Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядах С. М. и др. Расчет вольт-фарадных характеристик МДП-структур на основе ГЭС HgCdTe МЛЭ с приповерхностными варизонными слоями с повышенным составом // *Прикладная физика*. 2011. № 5. С. 80—86.
41. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Capacitance—voltage characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe with various insulators // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 522. P. 261—266.
42. Van Gelder W., Nicollian E. H. Silicon Impurity Distribution as Revealed by Pulsed MOS C-V Measurements // *Journal of The Electrochemical Society*. 1971. Vol. 118, N. 1. P. 138—141.
43. Brews J. R. Correcting interface-state errors in MOS doping profile determinations // *Journal of Applied Physics*. 1973. Vol. 44, N. 7. P. 3228—3231.
44. Sze S. M., Ng Kwok K. Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed. New York: Wiley, 2007. 832 p.

45. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Dopant in Near-Surface Semiconductor Layers of Metal-Insulator-Semiconductor Structures Based on Graded-Gap p - $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ Grown by Molecular-Beam Epitaxy // Journal of Electronic Materials. 2016. Vol. 45, N. 2. P. 881–891.

46. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Peculiarities of Determining the Dopant Concentration in the Near-Surface Layer of a Semiconductor by Measuring the Admittance of MIS Structures Based on p - $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ Grown by Molecular Beam Epitaxy // Russian Physics Journal. 2016. Vol. 59, N. 2. P. 284–294.

47. **Frankl D. R.** Some effects of material parameters on the design of surface space-charge varactors // Solid-State Electronics. 1961. Vol. 2, N. 1. P. 71–76.

48. **Kokkas A. G.** Minimum value of the low-frequency space-charge capacitance of MOS structures // Solid-State Electronics. 1982. Vol. 25, N. 3. P. 249–251.

49. **Van Overstraeten R., Declerck G., Broux G.** Graphical Technique to Determine the Density of Surface States at the Si– SiO_2 Interface of MOS Devices Using the Quasistatic C–V Method // Journal of The Electrochemical Society. 1973. Vol. 120, N. 12. P. 1785–1787.

A. V. Voitsekhovskiy¹, D. Sc., Professor, Head of Department, vav43@mail.tsu.ru,

N. A. Kulchitsky^{2,3}, D. Sc., Professor, n.kulchitsky@gmail.com, **S. N. Nesmelov**¹, Ph.D., Senior Researcher,

S. M. Dzyadukh¹, Ph. D., Senior Researcher

¹ Tomsk National Research State University, Tomsk, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

³ Moscow Technological University, Moscow, 119454, Russia

Corresponding author:

Kulchitsky Nikolay, Professor, D. Sc., n.kulchitsky@gmail.com, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation

Impact of the Near-surface Graded-gap Layers on the Admittance of MIS Structures Based on MBE $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) within the Temperature Range of 9...77 K

Received on 20.07.2016

Accepted on 12.08.2016

The authors considered the opportunities for studying of the electrical properties of MIS structures based on $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) grown by the molecular beam epitaxy in a wide range of temperatures and frequencies. It was established that creation of a graded-gap layer increases the hysteresis of the electrical characteristics and the recharge time of the surface states, and causes changes in the form of the capacitance-voltage characteristics. It was demonstrated that the capacitance-voltage characteristics of MIS structures based on $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) with the near-surface graded-gap layers at 77 K have a high-frequency behavior with respect to the recharge time of the surface states. This makes it possible to determine for the graded-gap structures the concentration of most charge carriers in the near-surface semiconductor layer and the spectrum of the surface states at 77 K. In order to determine the concentration of most charge carriers in the near-surface semiconductor layer and the density of the surface states in MIS structures based on n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) it is necessary to measure the admittance at 9...15 K.

Keywords: MIS structures, HgCdTe , molecular beam epitaxy, admittance, graded-gap layer

For citation:

Voitsekovsky A. V., Kulchitsky N. A., Nesmelov S. N., Dryadukh S. M. Impact of the Near-Surface Graded-Gap Layers on the Admittance of MIS Structures Based on MBE $n(p)$ - Hg_{1-x}Te ($x = 0.21...0.23$) within the Temperature Range of 9...77 K, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 3–20.

DOI: 10.17587/nmst.19.3-20.

Introduction

The fundamental properties of a narrow band semiconductor solid solution of cadmium mercury telluride ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, HgCdTe) are used for creation of high-sensitivity infrared (IR) detectors [1, 2]. Notwithstanding appearance of new detectors, the material makes the basis for creation of IR sensors of a new generation [3, 4]. The width energy gap of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ depends on the content of CdTe , which makes it possible on the basis of the given material to create detectors for various spectral ranges, including for the bands of the atmos-

pheric transparency windows of 3...5 and 8...14 μm . Promising for growing of HgCdTe is molecular beam epitaxy (MBE), allowing to grow films with a set distribution of the composition by thickness. This opportunity is used for optimization of characteristics of IR detectors, for example, for creation of the near-surface graded-gap layers with a high content of CdTe . Their creation allows us to improve the threshold characteristics of the IR detectors based on HgCdTe due to a decrease of the influence of the surface recombination for the lifetime of the photocarriers in the bulk of the epitaxial film [5, 6].

An important operation during creation of the optoelectronic devices on the basis of HgCdTe is deposition of the passivation layers. The requirements to the passivation coatings for various IR detectors are formulated, for example, in [1]. A metal-insulator-semiconductor structure is a convenient tool for research of the properties of insulator, interface and the near-surface layer of a semiconductor. The combinations of HgCdTe, grown by the bulk methods or liquid-phase epitaxy, with different dielectric coatings, were investigated [1, 2]. Cadmium telluride suits the passivation of HgCdTe well, but the search for new passivation coatings is still going on [7, 8]. For example, on the basis of CdTe it is impossible to create an antireflecting coating at a frontal illumination of IR detector in view of a high refractive index of the material, therefore, for solving of the problem a two-layer dielectric of CdTe/ZnS is used [2]. Besides, CdTe usually has a low dielectric strength, which complicates characterization of the properties of the passivation coatings during the electrophysical measurements.

Opportunities for application of the traditional methods of characterization of the passivation coatings by research of the electrophysical characteristics of MIS structures [9, 10] are limited by such features of MIS structures based on MBE of HgCdTe as high resistance of the bulk of the epitaxial films, and also a possible presence of a near-surface graded-gap layer. The first researches of the electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of MBE of HgCdTe, grown on substrates from CdZnTe, were done in Texas Instruments Inc., Dallas [11–13], at that the MIS structures were formed on the basis of a material containing a superlattice [11] and *n*-isotype heterojunction [13] in the active region. Later the properties of the MIS structures on the basis of graded-gap MBE of HgCdTe, grown on alternative substrates, were investigated in the A. V. Rzanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences [11–15]. Theoretical researches of the mechanisms of formation of the electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of a graded-gap semiconductor are known [19–23], but usually the results of the theoretical research were not compared with the experiments. With development of the epitaxial technologies for formation of HgCdTe the works began to appear, in which techniques were proposed for processing of the experimental capacitance-voltage characteristics (CV characteristics) of MIS structures based on HgCdTe with a non-uniform distribution of the composition. Thus, in [24] the real profile of composition in the graded-gap layer of MOVPE HgCdTe, which appeared as a result of annealing in Cd/Hg atmosphere, was replaced with a step-by-step approach. In [25] it was offered to estimate the concentration of the majority carriers in the graded-gap LPE HgCdTe by inclination of CV characteristic in the depletion mode,

which gave the overestimated values of the concentration owing to the screening action of the surface states, and to investigate the composition by the value of the capacitance in the minimum of low-frequency CV characteristics.

We should point out that most of the researches of the electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of graded-gap MBE HgCdTe were done at 77 K. Additional information on the processes in MIS structures on the basis of MBE HgCdTe can be provided by the research of the characteristics in a wider range of temperatures. Thus, in [12, 26–28] the research works were done at temperatures lower than 77 K, and in [29] the admittance of MIS structures on the basis of bulk $p\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ was investigated in the range of 75...120 K. Also informative was the research of the admittance in a wide range of frequencies, for example, in [30] the admittance of MIS structures on the basis of bulk $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ was investigated in the range of frequencies from 1 MHz up to 4 MHz.

Thus, there was no systematic researches of the admittance of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe with near-surface graded-gap layers, while the techniques for characterization of the insulator, interface and near-surface layer of the semiconductor by measurement of the admittance of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe in a wide range of temperatures were not developed.

The aim of the article is generalization and analysis of the researches of the admittance of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe, including with the near-surface graded-gap layers, for estimation of the quality of the passivation coatings of the optoelectronic devices on the basis of MBE HgCdTe.

Samples and experiment techniques

MIS structures were made on the basis of $n(p)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by MBE on the alternative substrates of GaAs (013) or Si(013). The composition in the working layer varied from 0,19 up to 0,40. During the growth of the heterostructures on both sides of the working layer the graded-gap layers were created with a high component composition of CdTe. Before deposition of the dielectric coatings for the investigated heterostructures by means of Hall method at 78 K the concentrations of the majority carriers, mobility of electrons and conductivity were determined. Certain structures were created in two versions: for a part of the heterostructure a insulator was deposited atop the graded-gap layer, and for another part a preliminary removal of the near-surface graded-gap layer was done by etching of the surface in $\text{Br}_2\text{-HBr}$ solution, and then the insulator was deposited (usually, it was $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ or Al_2O_3). Then indium field electrodes were deposited, at that, the electrode area was determined for each investigated structure. Distribution of the composition by

thickness of the epitaxial film for a typical structure with $x = 0.22$ was measured by an automatic ellipsometer during growth (fig. 1). Fig. 2 presents a schematic image of the investigated MIS structures. During calculations for approximation of distribution of content of $\text{CdTe}(x)$ from coordinate z in the near-surface layer the following formula was used:

$$x(z) = x_0 + A_1 \exp\left(-\frac{z}{B_1}\right),$$

where x_0 — the composition in the working layer; A_1 and B_1 — the coefficients, which define the composition's distribution. Sum $A_1 + x_0$ determines the composition on the surface of the semiconductor and B_1 characterizes the speed of reduction of the content of CdTe to the value of the composition in the working layer x_0 . This formula allows us to describe precisely enough the results of the ellipsometric measurements. For typical graded-gap layers the following ranges of change of parameters are characteristic: $A_1 + x_0$ — from 0.43 up to 0.48, B_1 — from 0.10 up to 0.18 μm .

The measurements were done on an automated set-up of spectroscopy admittance of heterostructures on the basis of Janis non-optical cryostat and Agilent E4980A immittance measuring instrument. The setup allowed us to measure the capacitance and conductance of MIS structures on the basis of HgCdTe depending on the bias voltage, frequency of a test signal and temperature. During measurement of the voltage dependences of the capacitance and conductance, as a forward voltage scan we accepted the change of voltage from the negative to the positive values, and as a reverse direction of scanning — from the positive to the negative ones. Resistance of the bulk of the epitaxial films and insulator capacitance were determined by the results of measurement of admittance of MIS structures in accumulation mode. The influence of the resistance of the bulk on the measured capacitance and conductance was excluded for all the measurements. Equivalent schemes of a MIS structure in various modes and formulas for processing of the experimental data are presented in [31, 32].

Electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe

Fig. 3 presents the dependences of the capacitance and the reduced normalized conductance on voltage for MIS structures based on MBE $n\text{-Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ with Al_2O_3 insulator and substrate from $\text{Si}(013)$ measured at 77 K on frequency of 10 kHz at various voltage scans. It is visible, that creation of a graded-gap layer leads to an increase of the hysteresis of the capacitive characteristics, and also of the width and depth of CV curve dip, which under the given conditions have a behavior close to the low-frequency one. The structures with a graded-gap layer are characterized by the hysteresis

caused by capture of the charge carriers on slow states, which are located in the transition layer or in the dielectric, near to the interface. The basic features of the hysteresis for MIS structures with dielectrics of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ and Al_2O_3 are close and were considered in detail in [33]. Increase of the hysteresis during creation a wide-band layer in the near-surface regions can be connected with the big range of changes of the surface potential in the graded-gap structures. The normalized conductance increases in inversion, which can be used for determination of the type of conductivity of a semiconductor in case of a completely low-frequency behavior of CV characteristic. Another way to determine the type of conductivity is measurement of the dependence of photo-EMF on voltage [34, 35]. For MIS structures on the basis of MBE $n\text{-Hg}_1 - x\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) typical is abatement of photo-EMF in the strong inversion mode, which is connected with an increase of the role of tunneling via deep levels.

Fig. 4 presents CV characteristics and the dependences of the normalized conductance on voltage for MIS structures on the basis of MBE $p\text{-Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ with dielectric of Al_2O_3 and a substrate from $\text{Si}(013)$ at 77 K on frequencies of 10 and 50 kHz at various voltage scans. It is visible, that for CV characteristic on frequency of 10 kHz at 77 K a low-frequency behavior is practically also typical, creation of a graded-gap layer leads to an increase of the hysteresis and the width of the dip of the low-frequency CV characteristic. The normalized conductance increases in inversion, which can be used for determination of the type of conductivity of the semiconductor (the regularity connected with a kind of voltage dependence of photo-EMF for MIS structures on the basis of MBE $p\text{-Hg}_1 - x\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) does not work). Usually for MIS structures on the basis of MBE $p\text{-Hg}_1 - x\text{Cd}_x\text{Te}$ the lower conductivity of the epitaxial film and higher resistance of the (bulk of the epitaxial film are typical, which is connected with a low mobility of holes.

Fig. 5 presents CV characteristics and the dependences of the normalized conductance on voltage of MIS structures on the basis of $n(p)\text{-Hg}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Te}$ with a graded-gap layer and Al_2O_3 dielectric at 77 K at various directions of voltage scans and frequency of 50 kHz. With an increase of the composition of the working layer the role of the graded-gap layers with typical parameters decreases. It is visible, that on frequency of 50 kHz for MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Te}$ a behavior of CV characteristic is observed, which is close to high-frequency, and for MIS structures on the basis of $p\text{-Hg}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Te}$ an intermediate behavior of CV characteristic is typical. In [10] it is pointed out, that for the composition of 0.3 a high-frequency behavior of CV characteristic is observed already on frequency of 10 Hz. CV characteristics of MIS structures on the basis of MBE $\text{Hg}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Te}$ acquire a high-frequency behavior at much higher frequencies, although the use of the

non-optical cryostat allows to exclude the influence of a background illumination. From the figure it is visible, that at $x = 0.30$ the normalized conductance does not decrease in strong inversion. The hysteresis of the capacitive characteristics is great enough. It is possible to reduce the hysteresis (fig. 6) considerably by in situ creation during the epitaxial growth from above of the graded-gap layer of a protective intermediate layer of CdTe with thickness of about $0.25 \mu\text{m}$. It is necessary to point out, that an increase of the range of change of the voltage leads to occurrence of an appreciable hysteresis also for the samples with the intermediate layer of CdTe. Cadmium telluride forms a qualitative interface with HgCdTe, at that, the minimal density of the fast surface states on the interface does not exceed $2 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Fig. 7 presents the dependences of the frequency of transition of CV characteristics from a low-frequency to a high-frequency behavior on the content of CdTe in the working layer for MIS structures on the basis of MBE $p(n)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with the graded-gap layers. The values of the transition frequencies were determined by the position of the maximum of frequency dependence of the normalized conductance of the semiconductor [36] ($2\pi f_1 = 1/R_{\text{SCR}} C_{\text{INV}}$, where R_{SCR} — is differential resistance of the space charge region (SCR) of the semiconductor, and C_{INV} — is capacitance of the inversion layer). It is visible, that the frequency of transition decreases, if the composition is increased in the working layer, and for $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ it is also a little bit more. It is necessary to point out, that, probably, this is connected with smaller values of the capacitance of the inversion layer for $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ owing to the effects of degeneracy and non-parabolicity of the conduction band [37–40]. For MIS structures on the basis of HgCdTe without a graded-gap layer the frequencies of transition are a little bit more because of an increase of the generation flow of the minority charge carriers.

For calculation of ideal CV characteristics it is necessary to solve numerically Poisson equation with account of the real distribution of the composition in the near-surface semiconductor layer. This equation for the graded-gap of the semiconductor can be written down in the following form [40, 41]:

$$\frac{d(\varepsilon_s(z) d\varphi/dz)}{dz} = -q\rho(z, \varphi),$$

where $\rho(z, \varphi)$ — density of the induced charge in SCR; $\varepsilon_s(z)$ — relative dielectric constant of a semiconductor, which depends on the coordinate in the graded-gap layer, q — electron charge; φ — potential; z — distance from the interface. During calculations a local electroneutrality was assumed. The equation was solved with account of the change of dielectric constant, the width of the forbidden gap and intrinsic carrier concentration in the near-surface graded-gap layer. The

boundary conditions can be written down in the following form:

$$\varphi(0) = \varphi_s,$$

$$\varphi(\infty) = d\varphi/dz|_{z \rightarrow \infty} = 0,$$

where φ_s — surface potential.

Fig. 8 presents the results of the low-frequency and high-frequency CV characteristics of MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ with a graded-gap layer and without of such a layer at 77 K and the concentration of electrons equal to $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. In the accumulation mode CV characteristics do not depend on the graded-gap layer. The dependence of CV characteristics on the graded-gap layer is connected with reduction of the intrinsic concentration (and the concentration of the minority charge carriers) at a set surface potential, which is connected with an increase of the composition in the near-surface layer of HgCdTe. At that, for the graded-gap structures the range of change of the surface potential increases. For analysis of CV characteristics in depletion-inversion (near the minima of low-frequency CV characteristic) the account of the degeneracy and non-parabolicity of the conduction band is not obligatory, because the effects are revealed for MIS structures on the basis of $n\text{-HgCdTe}$ in the accumulation mode and lead to absence of saturation of the surface potential during increase of the positive voltage and to a smaller value of the capacitance of the majority carriers in accumulation [37, 40]. Accordingly, for MIS structures on the basis of $p\text{-HgCdTe}$ the given effects are revealed in the strong inversion mode and lead to absence of saturation of the surface potential during an increase of the negative voltage and to a smaller value of the capacitance of the minority carriers in the strong inversion mode.

Determination of the concentration of the majority carriers in the near-surface layer of HgCdTe and density of the surface states

For a correct determination of most parameters of MIS structures it is necessary to know the concentration of the majority charge carriers in the near-surface layer of HgCdTe film, which can essentially differ from the average concentration determined, for example, by the Hall method. For the traditional semiconductors the concentration of the majority charge carriers is often determined from the high-frequency value of the capacitance of MIS structure in the strong inversion mode [9]. The problem is that high-frequency in relation to the recharge time of the inversion layer CV characteristic for MIS structures on the basis of MBE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x < 0.23$) at 77 K is observed at frequencies of several megahertz, at which the influence on the measured admittance of resistance of the bulk of the epitaxial films is very great. This method can be used for MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x > 0.3$),

for which a high-frequency behavior of CV characteristic is observed at considerably lower frequencies. At that, if a near-surface graded-gap layer is available, a numerical calculation of the ideal CV characteristic taking into account the real profile of distribution of the composition by film thickness is necessary. Another method for determination of the concentration of the majority carriers and dependence of the concentration of the majority carriers on the coordinate in the near-surface layer of a semiconductor demands construction of a dependence on the bias voltage value, inverse to the square of capacity of MIS structure in the depletion mode [42]. The method developed for the structures in non-equilibrium depletion mode, can also be applied for equilibrium CV characteristic within the limits of depletion approximation, although the surface states (SS) usually lead to the overestimated values of the concentration [9, 43]. If there is no enough time for SS recharging during a change of the test voltage, the concentration of the majority charge carriers can be found by the capacitance of MIS structures in the minimum of the low-frequency CV characteristic [44].

Let us point out, that it is necessary to distinguish a high frequency of CV characteristic in relation to formation of the inversion layer and the time of recharge of SS. For example, in the work [9] the MIS structures on the basis of silicon are considered, CV characteristic of which in a wide range of frequencies (100 Hz—10 MHz) is a high-frequency in relation to the formation time of the inversion layer, but is not a high-frequency in relation to the recharge time of SS.

Creation of a near-surface graded-gap layer with a high content of CdTe leads to an increase of the time of recharge of SS, but does not cause an essential increase of the time for formation of the inversion layer, because the width of the SCR is usually more than the thickness of the upper graded-gap layer with typical parameters. For CV characteristics of MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) on frequencies of 10...50 kHz is a high-frequency in relation to the recharge time of SS [45, 46], but is not high-frequency in relation to the formation time of the inversion layer. For the structures with a graded-gap layer the dependence of capacitance at 77 K in the minimum of low-frequency CV characteristics on frequency (frequency dispersion) is not observed, because SS located near Fermi level for the intrinsic semiconductor have not enough time for recharging after a test signal and do not contribute to the capacitance of MIS structures. Frequency dispersion of the capacitance in minimum of CV characteristic is not observed at 77 K also for the structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer, because in the range of frequencies of 10 kHz...1 MHz all the surface states have enough time to be recharged at the change of the test voltage, and the contribution of the capacitance of the surface states to total capacitance of MIS structures is maximal

and constant. By means of the formula from [10] it is possible to estimate the time of a recharge of the surface states located near the Fermi level for intrinsic semiconductor, which for $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ without a graded-gap layer at 77 K has roughly units of microseconds, while for the structures with a graded-gap layer it has huge values (10^6 seconds and more) [45]. Thus, for MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) with a graded-gap layer it is possible to find a concentration of the majority charge carriers by a numerical calculation of CV characteristics with account of the graded-gap layer at various concentrations of the majority charge carriers. At a coincidence of the experimental capacitance in the minimum of CV characteristic with the calculated value, the concentration of the majority charge carriers used for the calculation corresponds to the concentration in the near-surface layer of HgCdTe .

For determination of the concentration of majority charge carriers in MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer it is necessary to investigate admittance at low temperatures. At lower temperatures the frequency dispersion of the capacitance in the minimum of CV characteristics for MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer (fig. 9) is observed. Fig. 10 presents the frequency dependences of the capacitance in the minimum of CV characteristics at various temperatures.

Appearance of a frequency dispersion of the capacitance in the minimum of CV characteristics for MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer is connected with an increase during cooling of the recharge time of SS, located near Fermi level for the intrinsic semiconductor. An increase of the recharge time during cooling is connected with the reduction of the intrinsic concentration during lowering of temperature. For the structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer it is possible to determine the concentration of the majority charge carriers from the measurements of admittance at low temperatures and rather high frequencies. At that, it is possible to take advantage of the numerical or analytical calculation of CV characteristic at low temperatures for the homogeneous semiconductor, or it is possible to solve the equations from [47] in relation to the capacitance in the minimum of low-frequency CV characteristic and the corresponding surface potential. Use of the approximated expressions [48] is possible only at rather high temperatures, when $u_B \leq 30$ ($u_B = \ln(n_0/n_i)$, where n_0 — concentration of the majority charge carriers, and n_i — the intrinsic concentration). The values of concentration of the majority charge carriers defined at low temperatures for MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer appeared close enough to the concentration, defined by the

method of Hall at 78 K. For example, the values of 4.2×10^{14} , 5.2×10^{14} and $3.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ were determined at the integral Hall concentrations of 5.4×10^{14} , 3.4×10^{14} and $4.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, respectively. It is necessary to point out that application of the method for determination of the concentration for MIS structures on the basis of the vacancy-doped $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer is problematic, because for the vacancy-doped material typical is a substantial growth of the consecutive resistance of the epitaxial films at low temperatures owing to incomplete ionization of the vacancy defects of the acceptor type (fig. 11). Since for $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$), doped by the native defects of the donor type, in the range of 9...77 K the concentration of electrons does not depend on temperature, it is possible to estimate the density of the surface states in the structures without a graded-gap layer at 77 K by a low-frequency method [49].

For the structures with a graded-gap layer the recharge times of the surface states are very great and it is possible to use a high-frequency method for definition of the spectrum of the surface states. At that, it is necessary to take into account, that, for example, for MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) with a graded-gap layer the inclination of the capacitive characteristic in depletion is more sharp at a reverse voltage scan (see fig. 3), because at a forward voltage scan in depletion there is a partial recharge of the slow surface states. Therefore, for calculation of the spectrum of SS for MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) with a graded-gap layer it is necessary to use CV characteristic, measured at a reverse voltage scan, and for MIS structures on the basis of $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) with a graded-gap layer it is necessary to use CV characteristic, measured at a forward voltage scan (although for a hole material this effect is less pronounced [33]). Fig. 12 presents a typical spectrum of SS for MIS structures on the basis of $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ with a graded-gap layer and the level of density of the fast surface states for the structure on the basis of $n\text{-Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ without a graded-gap layer, found by the offered methods. Since CV characteristics for MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) with a graded-gap layer have a high-frequency behavior in relation to the time of recharge of the surface states, when the concentration of electrons is determined, it is possible to find easily the capacitance and voltage of the flat band, which are different at forward and reverse voltage scans, because of a considerable hysteresis of the injection type. For MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer it is problematic to define the voltage of the flat band from the measurements of the admittance, because the capacitance of MIS structures increases owing to the contribution of the capacitance of SS.

Conclusion

Thus, CV characteristics and the dependences of the normalized conductance on voltage for MIS structures on the basis of MBE $n(p)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$), with a graded-gap layer and without it, were experimentally investigated. Presence of the graded-gap layer leads to a substantial growth of the hysteresis of the electrophysical characteristics for MIS structures with dielectric of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ and Al_2O_3 , which is connected with a recharge of the slow states in the dielectric near the interface and in the transition layer between the insulator and the semiconductor. Deposition *in situ* in the process of the epitaxial growth of CdTe layer atop of the graded-gap layer allows us to eliminate a hysteresis at small ranges of change of the bias voltage. Creation of a graded-gap layer also leads to a reduction of the intrinsic concentration in the near-surface semiconductor layer, an increase of the range of change of the surface potential at a change of the bias voltage, which is revealed in the change of the kind of CV characteristic (a deeper and wider dip of capacitance for the low-frequency CV characteristic, a smaller value of high-frequency capacitance in a strong inversion).

It was demonstrated, that creation of a near-surface graded-gap layer with a high content of CdTe leads to a substantial growth of the recharge time of the surface states. For CV characteristic of MIS structures on the basis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) on frequencies of 10...50 kHz is high-frequency in relation to the recharge time of the surface states, but not a high-frequency in relation to the time of formation of the inversion layer. For the structures with a graded-gap layer at 77 K from the capacitance measurements in the minimum of low-frequency CV characteristic it is possible to define the concentration of the majority charge carriers in the near-surface semiconductor layer, and then the capacitance and voltage of the flat bands, and also the spectrum of the surface states. For the structures on the basis of $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer for determination of the concentration of electrons, the measurement of admittance is necessary at 10...15 K, when CV characteristic on high enough frequencies acquire a high-frequency behavior in relation to the time of recharge of the surface states located near the Fermi level for the intrinsic semiconductor. For the structures on the basis of $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer it is possible to estimate the density of the surface states at 77 K. MIS structures on the basis of $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer at 10...15 K are problematic for research owing to the big resistance of the bulk of the epitaxial film.

The work was financially supported by RFBR and the Administration of Tomsk region as a part of the research project No. 16-42-700759. The authors are grateful to the

staff of A. V. Rzanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS Varavin V. S., Vasil'ev V. V., Dvoretzky S. A., Mikhailov N. N., Yakushev M. V., Sidorov G. Y., and Parm I. O. for providing the MBE HgCdTe samples.

References

1. Rogalski A. *Infrared detectors*, 2nd ed., New York: CRC Press, 2011, 876 p.
2. Capper P., Garland J. *Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications*. Chichester, Wiley, 2010, 590 p.
3. Lei W., Antoszewski J., Faraone L. Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, no. 4, p. 041303.
4. Kinch M. A. The future of infrared; III—Vs or HgCdTe? *Journal of Electronic Materials*, 2015, vol. 44, no. 9, pp. 2969—2976.
5. Ovsyuk V. N., Kuryushev G. L., Sidorov Yu. G. et al. *Matrichnye fotopriemnye ustroystva infrakrasnogo diapazona*, Novosibirsk, Nauka, 2001, 376 p. (in Russian).
6. Sidorov Yu. G., Dvoretzky S. A., Varavin V. S. et al. Molekuljarno-luchejaja jepitaksija tverdyh rastvorov kadmij-tellur na "alternativnyh" podlozhkah, *FTP*, 2001, vol. 35, no. 9, pp. 1092—1101 (in Russian).
7. Zhang J., Umana-Membreno G. A., Gu R. et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for HgCdTe Surface Passivation, *Journal of Electronic Materials*, 2015, vol. 44, no. 9, pp. 2990—3001.
8. Fu R., Pattison J. Advanced thin conformal Al₂O₃ films for high aspect ratio mercury cadmium telluride sensors, *Optical Engineering*, 2012, vol. 51, no. 10, pp. 104003-1—104003-4.
9. Nicollan E. H., Brews J. R. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*, New York, Wiley, 1982, 906 p.
10. Kinch M. A. Metal-Insulator-Semiconductor Infrared Detectors, *Semiconductors and Semimetals*, 1981, vol. 18, pp. 313—378.
11. Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J. Metal—insulator—semiconductor properties of HgTe—CdTe superlattices, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1988, vol. 6, no. 4, pp. 2685—2692.
12. Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J. Effects of defects on metal-insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1989, vol. 7, no. 2, pp. 523—527.
13. Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J. Metal—insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe heterostructures, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1990, vol. 8, no. 2, pp. 1226—1232.
14. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Kulchitsky N. A. Emkostnye svojstva MDP-struktur HgCdTe/SiO₂/Si₃N₄, *Tehnologija i konstruirovanie v jelektronnoj apparature*, 2005, no. 4, pp. 35—38 (in Russian).
15. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. et al. Svojstva MDP struktur na osnove varizonnogo HgCdTe, vyrashennogo metodom molekuljarno-luchevoj jepitaksii, *FTP*, 2008, vol. 42, no. 11, pp. 1327—1332 (in Russian).
16. Ovsyuk V. N., Yartsev V. N. Issledovanie vol't-faradnyh karakteristik MDP-struktur na osnove MLJe CdHgTe *n*- i *p*-tipa, *Prikladnaja fizika*, 2007, no. 5, pp. 80—83 (in Russian).
17. Vasil'ev V. V., Mashukov Yu. P. Vol't-faradnye karakteristiki struktur na osnove p-Cd_{0.27}Hg_{0.73}Te s shirokozonnym varizonnym sloem na poverhnosti, *FTP*, 2007, vol. 41, no. 1, pp. 38—44 (in Russian).
18. Vasil'ev V. V., Mashukov Yu. P. Issledovanie MDP-struktur na osnove MLJe Cd_xHg_{1-x}Te s anodnym okislom, *Prikladnaja fizika*, 2010, no. 4, pp. 106—110 (in Russian).
19. Varlamov I. V., V'jukov L. A. Osobennosti vol't-faradnyh karakteristik varizonnnyh MDP-struktur, *FTP*, 1987, vol. 21, no. 6, pp. 1064—1067 (in Russian).
20. Buzaneva E. V. *Mikrostruktury integral'noj jelektroniki*, Moscow, Radio i svjaz', 1990, 304 p. (in Russian).
21. Zon B. A., Klejmenov S. Je., Liholev A. N., Fetisova S. V. Model' poluprovodnika s perehodnoj oblast'ju peremennogo sostava, *Mikrojelektronika*, 1992, vol. 21, no. 4, pp. 18—22 (in Russian).
22. Kovalevskaja T. E., Ovsyuk V. N. O raspredelenii potentsiala v tonkih slojah HgCdTe s varizonnymi slojami, *Avtometrija*, 2004, vol. 40, no. 4, pp. 57—69 (in Russian).
23. Predein A. V., Vasil'ev V. V. Osobennosti izgiba zon na poverhnosti varizonnogo Hg_{1-x}Cd_xTe, *Prikladnaja fizika*, 2011, no. 5, pp. 41—48 (in Russian).
24. An S. Y., Kim J. S., Seo D. W. et al. Passivation of HgCdTe pn diode junction by compositionally graded HgCdTe formed by annealing in a Cd/Hg atmosphere, *Journal of Electronic Materials*, 2002, vol. 31, no. 7, pp. 683—687.
25. Rosbeck J. P., Harper M. E. Doping and composition profiling in Hg_{1-x}Cd_xTe by the graded capacitance-voltage method, *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, no. 5, pp. 1717—1722.
26. Yang M. J., Yang C. H., Kinch M. A. et al. Interface properties of HgCdTe metal-insulator-semiconductor capacitors, *Applied Physics Letters*, 1989, vol. 54, no. 3, pp. 265—267.
27. Zvara M., Grill R., Hlidak P. et al. Interface trap conductance spectroscopy of a narrow-gap Hg_{1-x}Cd_xTe (x approximately = 0.2) MIS device, *Semiconductor science and technology*, 1995, vol. 10, no. 8, pp. 1145.
28. He W., Celik-Butler Z. 1/f noise and dark current components in HgCdTe MIS infrared detectors, *Solid-State Electronics*, 1996, vol. 39, no. 1, pp. 127—132.
29. Nemirovsky Y., Bloom I. Admittance measurements of metal—insulator—semiconductor devices in p-type HgCdTe, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1988, vol. 6, no. 4, pp. 2710—2715.
30. Tsau G. H., Sher A., Madou M. et al. Low-frequency admittance measurements on the HgCdTe/Photox SiO₂ interface, *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 59, no. 4, pp. 1238—1244.
31. Voitsekhovskii A., Nesmelov S., Dzyadukh S. Influence of composition of the near-surface graded-gap layer on the admittance of metal-insulator-semiconductor structures based on graded-gap MBE *n*-Hg_{1-x}Cd_xTe in wide temperature range, *Opto-Electronics Review*, 2014, vol. 22, no. 4, pp. 236—244.
32. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. et al. Issledovanie metodami provodimosti i fotojeds MDP-struktur na osnove varizonnogo geterojepitaksial'nogo HgCdTe, vyrashennogo metodom molekuljarno-luchevoj jepitaksii, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2009, vol. 52, no. 10, pp. 3—18 (in Russian).
33. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Gisterezisnye javlenija v MDP-strukturah na osnove varizonnogo MLJe HgCdTe s dvushlojnym plazmohimicheskim dijelektrikom SiO₂/Si₃N₄, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2015, vol. 58, no. 4, pp. 97—106 (in Russian).
34. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Kokhanenko A. P. et al. Fotojelektricheskie karakteristiki MDP-struktur na osnove geterojepitaksial'nogo HgCdTe, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2005, vol. 48, no. 2, pp. 35—39 (in Russian).
35. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Photoelectrical characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 551, pp. 92—97.
36. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Admittans MDP-struktur na osnove varizonnogo MLJe *p*-Hg_{1-x}Cd_xTe (x = 0.22...0.23) v rezhime sil'noj inversii, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2014, vol. 57, no. 8, pp. 59—69.
37. Bloom I., Nemirovsky Y. Bulk levels and interface calculations for narrow band-gap semiconductors, *Solid-state electronics*, 1988, vol. 31, no. 1, pp. 17—25.

38. Michael M., Leonard W. F. MIS capacitance and derivative of capacitance, with application to nonparabolic band semiconductors, *Solid-State Electronics*, 1974, vol. 17, no. 1, pp. 71–85.
39. Bhan R. K., Dhar V. Carrier density approximation for non-parabolic and highly degenerate HgCdTe semiconductors, *Semiconductor science and technology*, 2003, vol. 19, no. 3, pp. 413.
40. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. et al. Raschet vol't-faradnykh harakteristik MDP-struktur na osnove GJeS HgCdTe MLJe s pripoverhnostnymi varizonnymi slojami s povyshennym sostavom, *Prikladnaja fizika*, 2011, no. 5, pp. 80–86 (in Russian).
41. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Capacitance—voltage characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe with various insulators, *Thin Solid Films*, 2012, vol. 522, pp. 261–266.
42. Van Gelder W., Nicollan E. H. Silicon Impurity Distribution as Revealed by Pulsed MOS C—V Measurements, *Journal of The Electrochemical Society*, 1971, vol. 118, no. 1, pp. 138–141.
43. Brews J. R. Correcting interface-state errors in MOS doping profile determinations, *Journal of Applied Physics*, 1973, vol. 44, no. 7, pp. 3228–3231.
44. Sze S. M., Ng Kwok K. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., New York, Wiley, 2007, 832 p.
45. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Dopant in Near-Surface Semiconductor Layers of Metal-Insulator-Semiconductor Structures Based on Graded-Gap p-Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te Grown by Molecular-Beam Epitaxy, *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, no. 2, pp. 881–891.
46. Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M. Peculiarities of Determining the Dopant Concentration in the Near-Surface Layer of a Semiconductor by Measuring the Admittance of MIS Structures Based on p-Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te Grown by Molecular Beam Epitaxy, *Russian Physics Journal*, 2016, vol. 59, no. 2, pp. 284–294.
47. Frankl D. R. Some effects of material parameters on the design of surface space-charge varactors, *Solid-State Electronics*, 1961, vol. 2, no. 1, pp. 71–76.
48. Kokkas A. G. Minimum value of the low-frequency space-charge capacitance of MOS structures, *Solid-State Electronics*, 1982, vol. 25, no. 3, pp. 249–251.
49. Van Overstraeten R., Declerck G., Broux G. Graphical Technique to Determine the Density of Surface States at the Si—SiO₂ Interface of MOS Devices Using the Quasistatic C-V Method, *Journal of The Electrochemical Society*, 1973, vol. 120, no. 12, pp. 1785–1787.

УДК 546.562

DOI: 17587/nmst.19.20-29

А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: a_kovalevsky@mail.ru;

О. М. Комар, мл. науч. сотр.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ТЕТРАОКСИСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДИСИЛИЦИДЕ ТИТАНА

Поступила в редакцию 01.06.2016

Установлены закономерности самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана как катализатора при взаимодействии полупроводникового дисилицида титана с водой в видимой области света. Показано, что фотокаталитическая реакция на поверхности дисилицида титана является инициатором самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана как основного катализатора реакции разложения воды.

Ключевые слова: тетраоксисилицид титана, нанокластер, катализатор, дисилицид титана, самоорганизация

Введение

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем фотокатализа является проблема поиска фотокаталитических систем на основе широкозонных полупроводников, активных под действием видимого света. Такие системы привлекают внимание благодаря возможности их широкого практического применения, в частности, к проблемам защиты окружающей среды, преобразования световой солнечной энергии в химическую и электрическую, а также для создания сенсоров и устройств нанофотоники. Одним из перспективных направлений является использование дисилицида титана (TiSi₂) как недорогого химически стойкого материала [1–3].

Однако до сих пор остается неясным механизм разложения воды на дисилициде титана как фотокатализаторе при солнечной радиации. Нами предпринята попытка устранить этот пробел. Процесс фотокатализа сложен и многоаспектен и зависит от очень большого числа факторов, вклад которых меняется в зависимости от условий протекания процесса, особенно, с появлением такого направления как нанокатализ. Его основная задача — управление химическими реакциями путем изменения размера, размерности, химического состава и морфологии (формы) реакционного центра. Нанокатализ, как и катализ, есть ни что иное как избирательное ускорение одного из возможных термодинамически разрешенных направлений

химической реакции под действием катализатора, который многократно вступает в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливает свой химический состав после каждого цикла промежуточных химических взаимодействий [4].

Изменение химических свойств наноструктурированных функциональных материалов диктуется наличием достаточно большой доли "поверхностных атомов" и, соответственно, значительным вкладом энергии границы раздела в термодинамические характеристики системы в целом. В ряде случаев происходят изменения относительной стабильности модификаций ультрадисперсных фаз с различной, иногда не существующей в объемном состоянии, кристаллической структурой, формирование агломератов или агрегатов наночастиц, изменение механизма или кинетики реализации топохимических реакций, диффузионного транспорта вещества и переноса заряда через развитые границы раздела.

Большая площадь поверхности и наличие метастабильных фаз с достаточно большим числом потенциально активных центров гетерофазного взаимодействия способствуют существенному повышению каталитической активности таких объектов [4–11]. Основной проблемой катализа (фотокатализа) является создание материалов с элементами наноструктурирования, в которых уникальные функциональные свойства или проявления полифункциональности возникают за счет вклада в формирование этих свойств различных уровней структуры — и не только на нано-, но и на микроуровне. Свойства наноматериалов в катализе, как и любых других материалов, зависят от их химического состава, структуры, морфологической организации, размера, размерности и степени упорядочения составляющих их нанопрепаратов. Естественными способами получения нанокатализаторов может быть самоорганизация новой упорядоченной надмолекулярной структуры, в которой практически в неизменном виде принимают участие только компоненты исходной структуры, собирающие новую сложную структуру на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, который наблюдался в исходной системе. В этом случае возникает уникальная каталитическая активность нанодисперсных систем, что без сомнения важно при получении эффективных катализаторов фотолитической воды для водородной энергетики. Вследствие резкого увеличения потребностей в возобновляемых источниках энергии проблема развития процессов самоорганизации нанокатализаторов стала одной из актуальных.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей самоорганизации нанокластеров тетраоксисилицида титана при разложении воды на

полупроводниковом дисилициде титана и установление механизма ее разложения.

Методика и экспериментальная часть

Для получения наноструктурированного (сформированного из наночастиц как структурных элементов) порошка TiSi_2 мы использовали методологию, изложенную в работах [3, 12–14].

Фазовый состав, структуру и параметры элементарной ячейки наночастиц TiSi_2 и TiSiO_4 определяли рентгеновским анализом на установке ДРОН-4 в CuK_α излучении. Параметры элементарной ячейки наночастиц рассчитывали методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых $2\theta > 60^\circ$. Поэлементный состав полученных наноструктурированных структурных объектов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca — MBX. Содержание Ti, Si и O₂ в TiSiO_4 также определяли методом сканирующей Оже-микроскопии с диаметром электронного зонда 20 нм.

С помощью установки ДРОН-4, электронографа ЭМР-102 и атомно-силового микроскопа Ntegra Prima исследовали структурно-морфологические характеристики наноструктурированного порошка TiSi_2 и ансамблей TiSiO_4 . Геометрические размеры частиц и их количественное распределение по размерам определяли по фотографиям со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan) с разрешением 1,0 нм. Средние размеры наночастиц определяли посредством дифракции рентгеновских лучей на кристаллическом ядре частицы.

Микроструктуру идентифицировали с использованием электронной дифракции выбранного участка и электронной микродифракции.

В качестве источника света при разложении воды использовали естественное солнечное излучение и эквивалентное излучение ксеноновых и галогеновых ламп со спектром излучения света 286...800 нм.

При расчете свободной энергии основных реакций в системе дисилицид титана—вода с образованием тетраоксисилицида титана использовали методологию, согласно которой свободная энергия химической реакции зависит от термодинамических параметров начальных реагирующих веществ и конечных продуктов, а также от температуры процесса [15–17].

Результаты и их обсуждение

Анализ любого каталитического превращения основан на представлении об энергии. Записать его в виде химического уравнения недостаточно, если при этом нет сведений о происходящих изменениях химической энергии. Без этого нельзя понять, сможет ли это превращение сколько-нибудь

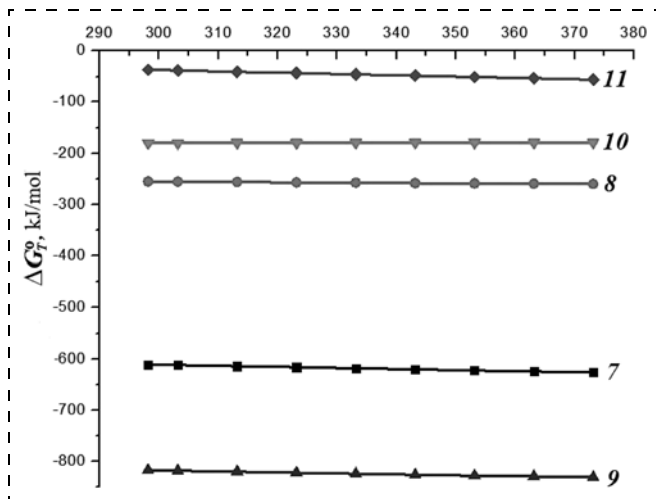


Рис. 1. Температурная зависимость ΔG_T° для каталитической реакции самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана

Fig. 1. Temperature dependence of ΔG_T° for the catalytic reaction of self-organization of ensembles of nanoclusters of tetraoxysilicide of titanium

заметно протекать в растворе и в какой мере оно будет уравниваться обратной реакцией. Для понимания каталитических процессов достаточно самых общих знаний термодинамики [15–18], чтобы оценить изменение свободной энергии Гиббса (ΔG), используя знаменитое уравнение

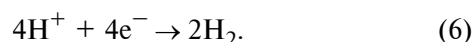
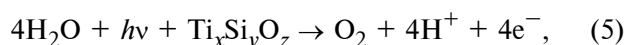
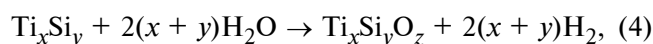
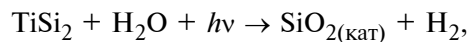
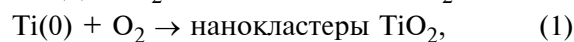
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

в котором T — абсолютная температура; ΔH — изменение энтальпии; ΔS — изменение энтропии.

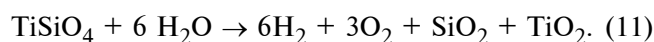
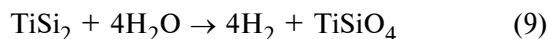
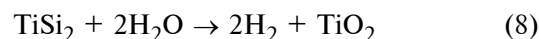
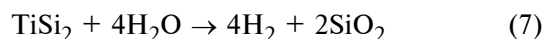
Определение "свободная энергия" здесь означает не свободу вообще, а свободу использовать эту энергию для совершения полезной работы. ΔG представляет собой максимальное значение энергии, которое доступно для совершения полезной работы за счет химической реакции. Применительно к катализу полезная работа — это структурное преобразование, химический синтез на поверхности катализатора (фотокатализатора). Изменение свободной энергии в ходе любого процесса — важнейший термодинамический параметр. Применительно к химическим процессам можно сформулировать общее правило: химическая реакция протекает лишь в случае $\Delta G < 0$, т.е. в условиях, когда свободная энергия продуктов реакции меньше, чем исходных веществ.

Как правило, каталитическое разложение воды на дисилициде титана, т.е. реакции расщепления связей с участием молекулы воды, необратимо в том смысле, что образование этих связей на катализаторе не является результатом только фотокатализа. На первой стадии процесса разложения воды дисилицид титана играет роль фотокатализатора и обеспечивает образование малого количества водорода и такого количества кислорода, которое

так необходимо для самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по схеме:



В ходе этой фотокаталитической реакции окисные самообразования титана и кремния, входящие в титаносилицидную группу, сначала переносятся на реакционный TiSi_2 , а затем на молекулу воды. Скорость фотокаталитической реакции обычно является характеристикой катализатора. В данном случае фотокаталитическая реакция является лишь толчком к самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана на поверхности дисилицида титана к основной каталитической реакции — второй стадии эффективного разложения воды, о чем свидетельствуют результаты расчетов термодинамических параметров, приведенных на рис. 1 [15, 17]. Они показывают, что на поверхности дисилицида титана возможна каталитическая реакция самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по следующей схеме:



Анализируя полученные данные, можно констатировать, что самоорганизация ансамблей TiSiO_4 проходит через стадии образования оксидов титана и кремния всего лишь в несколько монослоев с последующим формированием ансамблей более сложного соединения TiSiO_4 . Методом сканирующей Оже-микроскопии удалось определить поэлементный состав TiSiO_4 . Установлено, что TiSiO_4 содержит 16,6 ат. % Ti, 16,8 ат. % Si и 66,6 ат. % O и практически отвечает стехиометрическому составу композита (рис. 2).

С точки зрения химического строения тетраоксисилицид титана состоит из атомов кремния, титана и кислорода, соединенных в определенном порядке. Хотя имеется достаточно много материалов, сочетающих титан, кремний и кислород с образованием плоских структур, только одно конкретное расположение этих элементов приводит к стабильной структуре, в которой атомы элементов,

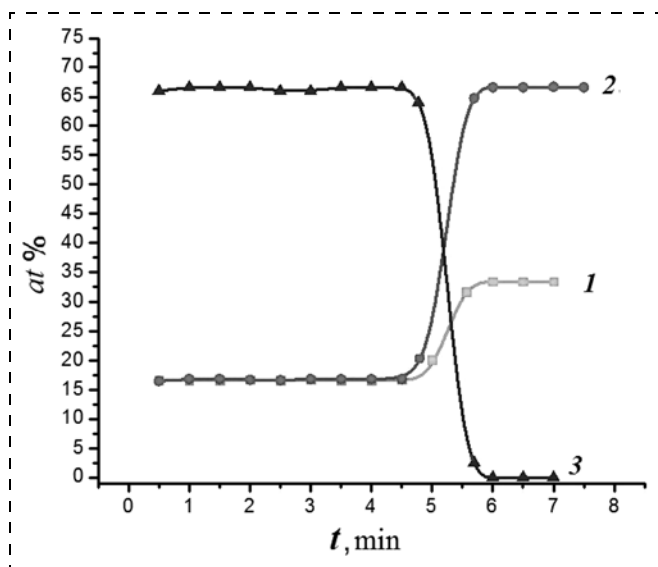


Рис. 2. Стехиометрический состав композита TiSiO_4 : 1 — Ti; 2 — Si; 3 — O
 Fig. 2. Stoichiometric composition of TiSiO_4 composite: 1 — Ti; 2 — Si; 3 — O

входящих в состав тетраоксисилицида титана, расположены в гексагональной структуре. При этом одна из причин, по которой тетраоксисилицид титана так активен, заключается в том, что все три элемента, образующие тетраоксисилицид титана, имеют разные размеры атомов и разную длину связей между собой. В результате, стороны шестиугольников, образованных этими атомами, не равны (рис. 3), что обеспечивает тетраоксисилициду титана уникальность свойств. Структурные, электрофизические, оптические и механические параметры могут селективно изменяться в зависимости от размера нанокластеров и от соотношения основных и легирующих элементов. Это, по сути, композитное соединение с наноструктурированными частицами. Причем, даже у самых маленьких наноструктурированных ансамблей катализатора они находятся в пределах 0,1...0,2 нм, а у многих они $\leq 0,1$ нм. Одна из причин, по которой эти катализаторы так активны, заключается в том, что наноструктурированные наноразмерные ансамбли, из которых они состоят, свертываются в замкнутый каркас с образованием активного центра благодаря наличию оборванных (свободно болтающихся) связей. При попадании в такой каркас молекулу воды с исключительной точностью атакуют функциональные группы катализатора. Под атакой здесь следует понимать химическое превращение воды в водород и кислород, которое принято называть расщеплением при участии катализатора.

Основные каталитически важные химические процессы обычно включают не одну, а несколько последовательно протекающих реакций, объединенных в так называемые метаболические (последовательные) пути, где продукт первой реакции является исходным веществом для второй реакции и т.д.

Например, в случае превращения Ti, Si и O_2 в TiSiO_4 как минимум три последовательных химических реакции. Общим свойством последовательных путей является их необратимость. Как правило, именно необратимые стадии последовательных реакций являются местом приложения регуляторных механизмов.

Учитывая, что величина ΔG является постоянной в стандартных условиях, т.е. в условиях, где концентрации всех веществ-участников реакции 1,0 М, температура 25 °С и значение pH = 7,0. В таком случае отвечающая этим условиям величина ΔG есть не что иное, как стандартное изменение свободной энергии данной реакции, которую обозначают как ΔG° . Она определяется как разность свободных энергий продуктов реакции и исходных веществ [16, 17] (см. рис. 1).

Для протекания химической реакции необходимо, чтобы ей отвечало уменьшение свободной энергии. Однако из этого вовсе не следует, что она будет протекать с ощутимой скоростью. Оценка, с точки зрения термодинамики реакции взаимодействия кремния и титана с кислородом с образованием их оксидов и с последующим преобразованием последних в тетраоксисилицид титана в ходе реакций (7)—(11), показывает, что энергетически это достаточно выгодный процесс. В то же время при комнатной температуре дисилицид титана вполне устойчив. Однако дисилицид титана, столь устойчивый в инертной среде, быстро взаимодействует при измельчении до размера частиц ≤ 30 нм уже при комнатной температуре и с водой, и с кислородом [3, 13].

Скорость каталитического разложения воды зависит от количественного соотношения ее и катализатора. Если принять его постоянным, то эта скорость будет определяться лишь внутренним содержанием катализатора. Добавим, что как диси-

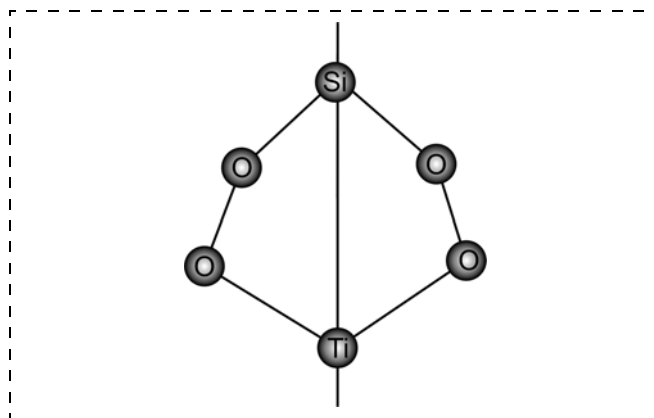


Рис. 3. Структурная формула TiSiO_4
 Fig. 3. Structural formula of TiSiO_4

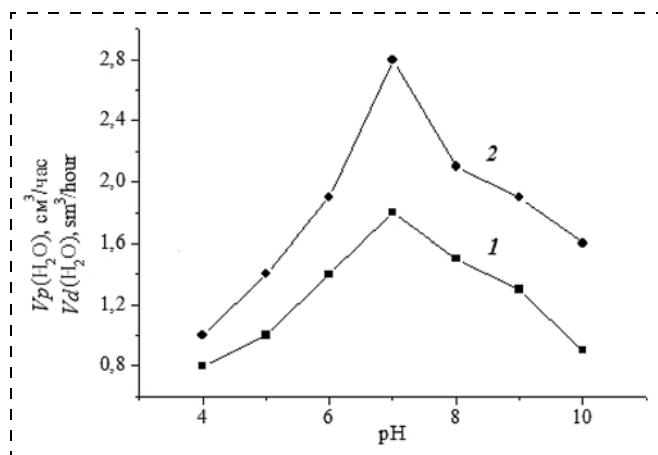


Рис. 4. Зависимость эффективности реакции разложения в присутствии наноструктурированного твердого раствора дисилицида титана от pH воды: 1 — $T_{\text{воды}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 — $T_{\text{воды}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 4. Dependence of the efficiency of the decomposition reaction in the presence of a nanostructured solid solution of titanium disilicide on pH of water: 1 — $T_{\text{water}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 — $T_{\text{water}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$

лицид титана, так тетраоксисилицид титана как катализаторы обладают регуляторными механизмами, позволяющими изменять каталитическую активность в соответствии с количественным выходом чистого водорода.

Вместе с тем, имеет значение также ионизация воды. Иными словами, скорость катализируемой реакции зависит от pH. Эта зависимость может быть различной, но обычно она характеризуется максимумом, расположенным в нейтральной области значений pH ($\text{pH} = 7$) (рис. 4).

Каталитическая активность зависит также от температуры процесса (рис. 5). На первом этапе при температуре до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит подкисление отдельных свободных атомов титана и кремния в дисилициде титана водой с нарастанием каталитических областей в результате образования нанокластеров вновь самоорганизующегося катализатора TiSiO_4 и незначительное выделение водорода (рис. 5) в соответствии с реакцией (9). Выделение водорода начинается в момент $t = 0$ с концентрацией $\text{H}_2 = 0$ и имеет нелинейный рост зависимости в области температур воды $0\text{...}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Энергия активации на этой стадии процесса для зависимостей (1)–(4), рассчитанная по уравнению Аррениуса [3], составляет $88,42\text{...}274,31$ кДж/моль в зависимости от других факторов процесса. Это свидетельствует о высокой чувствительности процесса к изменению температуры. При температуре $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере инертного газа (аргон, азот) стадия с медленным выделением водорода отчетливо переходит в стадию с его эффективным выделением. Энергия активации процесса в этом случае равна $20,79\text{...}51,88$ кДж/моль. Это свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух процессов, которые ответственны за образование водорода.

Считаем, что зависимости выделения водорода от температуры являются следствием одновременно протекающих реакций (7)–(9), (11).

Анализируя закономерности образования водорода в зависимости от температуры воды, представленные на рис. 5, очевидно, что первая стадия до температуры $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ — это медленная стадия. Именно на протяжении этой стадии первоначально получают активные области для расщепления воды. Затем происходит резкий подъем образующегося потока водорода в результате усиления реакций (7)–(9), (11) (зависимости (1)–(4)). По виду закономерностей ясно, что первоначально формируется промежуточный объем получаемого водорода, который остается в течение эксперимента неизменным в пределах ошибки эксперимента, а более 96 % чистой воды расщепляется при температуре выше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, в том числе и при солнечном освещении или эквивалентном освещении от галогеновых, ксеноновых ламп или светодиодов с фильтром, не пропускающим УФ излучение (см. рис. 5). На рис. 5 показаны закономерности изменения объема выделяемого количества водорода от температуры с учетом состава твердого раствора TiSi_2 , pH и температуры воды (зависимости (1)–(4)), также показано выделение кислорода (зависимости (5), (6)). В системе вода—водорастворимый кислород он покидает каталитические области после расщепления воды по реакции (11) и хранится затем на све-

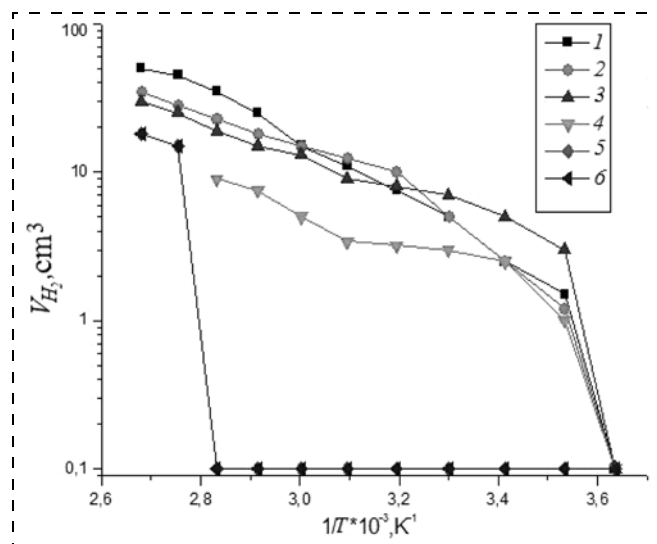


Рис. 5. Зависимости объема выделяемого водорода (1–4) и кислорода (5, 6) при разложении воды на дисилициде титана в атмосфере аргона от температуры T . Время разложения 72 ч, количество наноструктурированного порошка полупроводникового дисилицида титана 1 г на 75 cm^3 воды, pH = 7 (кривые 1, 2, 5, 6), pH = 9 (кривая 3), pH = 5 (кривая 4)

Fig. 5. Dependences of the volume of the released hydrogen (1–4) and oxygen (5, 6) during the water decomposition on the titanium disilicide in the atmosphere of argon on temperature T . The time of decomposition is 72 h, the quantity of the nanostructured powder of the semi-conductor titanium disilicide is 1 g per 75 cm^3 of water, pH = 7 (curved lines 1, 2, 5, 6), pH = 9 (curved line 3), pH = 5 (curved line 4)

ту на оксидных слоях катализатора, образующихся при погружении дисилицида титана в воду по реакции (10). Освобождается кислород из ансамблей нанокластеров при температуре $\approx 100^\circ\text{C}$ в темноте или на свету в магнитном поле. Энергия активации выделения свободного кислорода 532,58 кДж/моль, т.е. процесс выделения кислорода полностью контролируется температурой процесса. Как уже отмечалось выше и в работе [3], скорость разложения воды определяется ее pH, качеством дисилицида титана, температурой процесса и длиной волны видимого света.

В нашем случае максимальный выход продукта наблюдается при температуре 60...90 $^\circ\text{C}$. Активность дисилицида титана повышается в присутствии ионов металлов платиновой группы, редкоземельных элементов, а также кадмия, теллура и селена, что согласуется и с данными по другим катализаторам [17, 18].

Заключение

Процесс разложения воды на дисилицидтитановом фотокатализаторе происходит в два этапа. На первом этапе при температуре до 60 $^\circ\text{C}$ происходит медленный процесс разложения воды до водорода и кислорода с подкислением титана и кремния в составе дисилицида титана образующимся кислородом с нарастанием каталитических областей в результате самоорганизации нанокластеров катализатора TiSiO_4 . Самоорганизация ансамблей TiSiO_4 проходит через стадии образования оксидов титана и кремния на уровне нескольких монослоев с последующим формированием более сложного соединения TiSiO_4 . Атомы элементов, входящих в состав тетраоксисилицида титана, расположены в нем в гексагональной структуре. Одна из причин, по которой тетраоксисилицид титана так активен, заключается в том, что все три элемента, образующие тетраоксисилицид титана, имеют разные размеры атомов и разную длину связей между собой. В результате, стороны шестиугольников, образованных этими атомами, не равны, что обеспечивает тетраоксисилициду титана уникальность свойств.

Энергия активации на медленной стадии разложения воды в области температур 0...20 $^\circ\text{C}$, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет 88,42...274,31 кДж/моль. Это свидетельствует о высокой чувствительности процесса к изменению температуры. При температуре 60 $^\circ\text{C}$ в атмосфере инертного газа (аргон, азот) стадия с медленным выделением водорода отчетливо переходит в стадию с его эффективным выделением. Энергия активации процесса в этом случае равна 20,79...51,88 кДж/моль. Это свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух процессов, которые ответственны за образование водорода.

Первый процесс — это фотокаталитическое разложение воды на дисилициде титана с малым выходом водорода и кислорода и самоорганизация ансамблей тетраоксисилицида титана, а второй процесс — это дальнейшее эффективное полное разложение воды на тетраоксисилициде титана.

Список литературы

1. Kovalevskii A. A., Labunov V. A., Strogova A. S. Obtaining and Application Areas of Nanostructured Powders of Silicon and Titanium Disilicide // *Engineering and Technology*. 2015. Vol. 2, N. 2. P. 13—22.
2. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В., и др. Наноструктурированный твердый раствор TiSi_2 как фотокатализатор разложения воды // *Нано- и микросистемная техника*. 2011. № 1. С. 26—30.
3. Комар О. М., Ковалевский А. А., Строгова А. С. Полупроводниковый дисилицид титана (Получение, свойства, использование). LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 213 с.
4. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука, 1987. 537 с.
5. Боресков Г. К. Катализ. Новосибирск: Наука, 1971. 267 с.
6. Xiaobo Chen. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 2891—2959.
7. Ганкин В. Ю., Ганкин Ю. В. Новая общая теория катализа. Л.: Химия, 1991. 80 с.
8. Гейтс Б. К., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981.
9. Alivisatos P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem.* 1996, N. 100 (31), P. 13226—13239.
10. Мелихов И. В. Тенденции развития нанохимии // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 7—14.
11. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
12. Ковалевский А. А., Цыбульский В. В., Власукова Л. А. и др. Наноразмерный дисилицид титана: синтез, структура, свойства. Часть 1 // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 5. С. 15—21.
13. Ковалевский А. А., Цыбульский В. В., Власукова Л. А. и др. Наноразмерный дисилицид титана: синтез, структура, свойства. Часть 2 // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 6. С. 6—11.
14. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В. и др. Состав и структура дисилицида титана, полученного комбинированием механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2011. Т. 16, № 3. С. 37—42.
15. Ковалевский А. А., Комар О. М. Термодинамический анализ основных реакций в системе кремний—титан при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2015. Т. 20, № 2. С. 46—51.
16. Киреев В. А. Методы термодинамических расчетов. М.: Химия, 1976. 586 с.
17. Strogova A. S., Kovalevskii A. A., Komar O. M. Thermodynamic Analysis of Main Reactions in the Silicon-Titanium System During Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *AASCIT Journal of Materials*. 2015. V. 1, N. 4. P. 123—127.
18. Комар О. М., Ковалевский А. А., Строгова А. С. Кремний-германиевые наноструктурированные пленки и нанокластеры (Фундаментальные и прикладные исследования). LAP Lambert Academic Publishing, 2016. 345 с.
19. Materials Fundamentals of Gate Dielectrics / Ed. by A. A. Demkov, A. Navrotsky. Springer, 2015. 474 p.

A. A. Kovalevsky, Ph. D., Leading Researcher, a_kovalevsky@mail.ru;

O. M. Komar, Junior Researcher, olga_komar@tut.by

Belarus State University of Informatics and Radio Electronics, Minsk, 220013, Belarus

Corresponding autor:

Komar Olga, Junior Researcher, Belarus State University of Informatics and Radio Electronics, Minsk, 220013, Belarus, olga_komar@tut.by

Investigation of Self-Organization of Nanoclusters of TiSiO_4 during Decomposition of Water on a Semiconductor Titanium Disilicide

Received on 01.06.2016

Accepted on 01.07.2016

Regularities were established of the self-organization of ensembles of TiSiO_4 nanoclusters as a catalyst during interaction of the semiconductor titanium disilicide with water in the band of the visible light. It was demonstrated that a photocatalytic reaction on the surface of the titanium disilicide provoked self-organization of TiSiO_4 assemblies as the basic catalyst for reaction of water decomposition.

Keywords: tetraoxysilicide of titanium, nanocluster, catalyst, titanium disilicide, self-organization

For citation:

Kovalevsky A. A., Komar O. M. Investigation of Self-Organization of Nanoclusters of TiSiO_4 during Decomposition of Water on a Semiconductor Titanium Disilicide, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 20—29.

DOI: 10.17587/nmst.19.20-29

One of the topical problems of photocatalysis is the search for the systems on the basis of wide band gap semiconductors, active under the influence of the visible light. Such systems attract attention, in particular, because of an opportunity of their practical application as a solution to the problems of the environment protection, transformation of light energy into chemical and electric energies, development of sensors and devices of nanophotonics. One of the promising ways is the use of the titanium disilicide (TiSi_2) as an inexpensive resistant material [1—3].

However, the mechanism of decomposition of water on the titanium disilicide as a photocatalyst remains unclear. We undertook an attempt to solve this problem. Photocatalysis is a complex and multiple-aspect factor, and it depends on a big number of other factors, the contribution of which varies depending on the process conditions, even more so, with the advent of such a direction as nanocatalysis. Its primary task is control of the chemical reactions by changing of the size, dimensions, chemical composition and morphology of the reaction centre. Nanocatalysis is a selective acceleration of one of the possible thermodynamically solved directions of a chemical reaction under the influence of the catalyst, which repeatedly enters into an intermediate interaction with the participants in reaction and restores the composition after each cycle of the intermediate chemical interactions [4].

Change of the chemical properties of the nanostructured functional materials is dictated by the presence of a rather big share of "the surface atoms" and, accordingly, by a considerable contribution of the energy of the section border to the thermodynamic characteristics of the system as a whole. In some cases there are changes in the relative stability of the modifications of the superdispersed phases with a varied, sometimes not existing in a volume state, crystal structure, formation of agglomerates or aggregates of nanoparticles, change of the mechanism or kinetics of realization of the

topochemical reactions, diffusion transport of substance and charge transfer through the developed section borders.

A large surface area and presence of the metastable phases with a big number of potentially active centers of a heterophase interaction promote an essential increase of the catalytic activity of such objects [4—11]. The basic problem of the photocatalysis is creation of materials with nanostructuring elements, in which unique functional properties or polyfunctionality arise due to the contribution to the formation of those properties of various levels of the structure at the nano- and microlevels. In catalysis the properties of nanomaterials, just like properties of any other materials, depend on a chemical composition, structure, morphological organization, size, dimensions and degree of orderliness of the nanofragments' components. A natural way for obtaining of the nanocatalysts can be a self-organization of a new ordered supramolecular structure, in which only the components of the initial structure take part in an invariable form and collect a new complex structure at a higher hierarchical organization level than that, which was observed in the initial system. In this case a unique catalytic activity of the nanodispersed systems arises, which is important for reception of the effective catalysts for water photolysis in hydrogen power engineering. Because of a sharp increase of the demand for the renewable energy sources the problem of development of a self-organization of the nanocatalysts became a topical one. The aim of this work is research of the regularities of the self-organization of the nanoclusters of the tetraoxysilicide of titanium during the water decomposition on the semiconductor titanium disilicide, and of the mechanism of its decomposition.

Methods and experimental part

For obtaining of a nanostructured (formed from nanoparticles as structural elements) TiSi_2 powder the methodology described in [3, 12—14] was used.

The phase composition, structure and parameters of an elementary cell of TiSi_2 and TiSiO_4 nanoparticles were determined by the x-ray analysis on DRON-4 in CuK_α radiation. Parameters of an elementary cell of the nanoparticles were calculated with the help of the least-squares method by the reflexes, for which $2\theta > 60^\circ$. The elementwise composition of the nanostructured objects was determined by means of a microprobe X-ray spectrum analysis on Cameca — MBX. The content of Ti, Si and O_2 in TiSiO_4 were determined by the scanning Auger-microscopy with diameter of the electronic probe of 20 nm.

With the help of DRON-4, EMR-102 electron diffraction analyzer and Ntegra Prima atomic-force microscope the structural-morphological characteristics of the nanostructured powder of TiSi_2 and ensembles of TiSiO_4 were investigated. The geometrical sizes of the particles and their quantitative distribution by sizes were determined by the photos from S-4800 scanning electronic microscope (Hitachi, Japan) with resolution of 1.0 nm. The average sizes of the nanoparticles were determined by means of diffraction of X-rays on the crystal nucleus of a particle.

The microstructure was identified with the use of electronic diffraction of a selected site and electronic microdiffraction. As a light source during the water decomposition a natural sunlight was used, as well as the equivalent radiation of the xenon and halogen lamps with the spectrum of 286...800 nm.

During calculation of the free energy of the basic reactions in the titanium disilicide-water system with formation of tetraoxysilicide of titanium the methodology was used, according to which the free energy of a chemical reaction depends on the thermodynamic parameters of the initial reacting substances and the end products, and also on temperature [15–17].

Results and their discussion

Analysis of the catalytic transformation is based on the idea of energy. It is not enough to record it in the form of a chemical equation, if there are no data concerning the changes of the chemical energy. Without this it is impossible to understand, if the transformation will noticeably go on in a solution and to what extent it will be balanced by an inverse reaction. For understanding of the catalytic processes it is enough to have a general knowledge of the thermodynamics [15–18] to estimate the change of free Gibbs energy (ΔG), using the following equation:

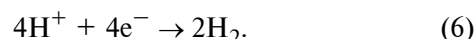
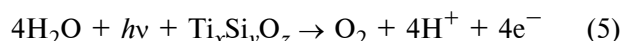
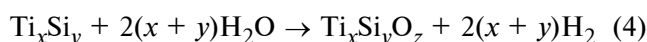
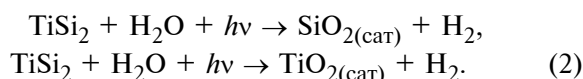
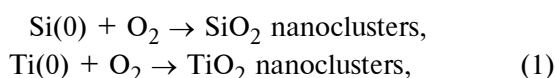
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

in which T — is absolute temperature; ΔH — enthalpy change; ΔS — entropy change.

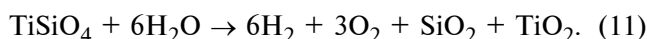
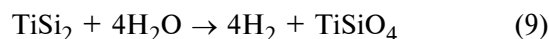
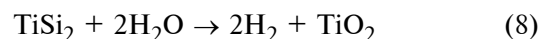
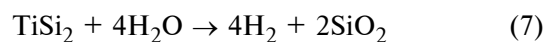
Definition of "a free energy" means not freedom in general, but the freedom to use this energy for implementation of a useful work. ΔG represents the maximum value of the energy, which is available for implementation of a useful work due to a chemical reaction. With reference to the catalysis, the useful work is a

structural transformation, chemical synthesis on the surface of a photocatalyst. Change of the free energy during the process is the major thermodynamic parameter. With reference to the chemical processes it is possible to formulate the following rule: a chemical reaction proceeds only in case when $\Delta G < 0$, i.e. in the conditions, when the free energy of the reaction products is less, than that of the initial substances.

As a rule, a catalytic water decomposition on the titanium disilicide, i.e., a reaction of breaking up of the bonds with participation of a water molecule, is irreversible in the sense that formation of those bonds on a catalyst is not a result of the photocatalysis only. At the first stage of decomposition of water the titanium disilicide plays the role of a photocatalyst and ensures formation of a small quantity of hydrogen and such quantity of oxygen, which is necessary for the self-organization of ensembles of nanoclusters of tetraoxysilicide of titanium in accordance with the following scheme:



During a photocatalytic reaction the oxide self-formations of titanium and silicon, comprising the titanium silicide group, at first, are transferred on reacting TiSi_2 , and then on a water molecule. The speed of the photocatalytic reaction is usually a catalyst characteristic. In this case a photocatalytic reaction is an impetus to the self-organization of the ensembles of tetraoxysilicide of titanium on the surface of the titanium disilicide, to the main catalytic reaction — the second stage of the effective decomposition of water, which is testified by the calculations of the thermodynamic parameters presented in fig. 1 [19]. They demonstrate that on the surface of the titanium disilicide a catalytic reaction of the self-organization of the ensembles of nanoclusters of tetraoxysilicide of titanium is possible in accordance with the following scheme:



Analyzing the data, it is possible to say that the self-organization of TiSiO_4 ensembles goes through formation of the titanium and silicon oxides in several monolayers with the subsequent formation of ensembles of

a more complex compound of TiSiO_4 . By means of the scanning Auger-microscopy it was possible to determine the elementwise composition of TiSiO_4 . It was established, that it contained 16,6 at. % of Ti, 16,8 at. % of Si and 66,6 at. % of O and it practically met the requirements to a stoichiometric composite (fig. 2).

From the point of view of a chemical structure tetraoxysilicide of titanium consists of the atoms of silicon, titanium and oxygen, connected in a certain order. Although there are many materials combining titanium, silicon and oxygen with formation of flat structures, only one concrete arrangement of the elements leads to a stable structure, in which the atoms of tetraoxysilicide of titanium are located in a hexagonal structure. One of the reasons explaining such activeness of the tetraoxysilicide of titanium is that all the three elements forming the tetraoxysilicide of titanium have different sizes of atoms and different lengths of bonds between themselves. As a result, the sides of the hexagons formed by these atoms are not equal (fig. 3), which ensures unique properties of the tetraoxysilicide of titanium. The structural, electrophysical, optical and mechanical parameters can selectively vary depending on the size of the nanoclusters and correlations of the basic and the alloying elements. As a matter of fact this is a composite compound with nanostructured particles. At that, even in the smallest nanostructured catalyst ensembles they are within the limits of 0.10...0.2 nm, and many of them are ≤ 0.1 nm. One of the reasons, why these catalysts are active, is that the nanostructured nanosized ensembles, of which they consist, are curtailed into an enclosed skeleton with formation of an active centre, due to the presence of the freely dangling bonds. When a molecule of water gets into such a skeleton, it is attacked with exclusive accuracy by the functional groups of the catalyst. It should be understood that this attack is a chemical transformation of water into hydrogen and oxygen, which is usually called splitting, with the help of a catalyst.

The basic catalytically important chemical processes usually include not one, but several consistently proceeding reactions integrated in metabolic (consecutive) ways, where the product of the first reaction is the initial substance for the second reaction, etc. For example, in case of transformation of Ti, Si and O_2 into TiSiO_4 there are at least three consecutive chemical reactions. The common feature of the consecutive ways is their irreversibility. As a rule, the irreversible stages of the consecutive reactions are the places for application of the regulatory mechanisms.

Considering the fact, that ΔG is constant in standard conditions, i.e. in the conditions, where the concentration of the substances-participants of the reaction — 1,0 M, temperature — 25 °C and pH — 7,0. In that case ΔG meeting these conditions is a standard change of the free energy of the given reaction, which is designated as ΔG° . It is determined as a difference between the free energies of the reaction products and the initial substances [16, 17] (see fig. 1).

For a reaction lessening of the free energy is necessary. However, this does not mean, that it will proceed with a notable speed. Estimation of interaction of silicon and titanium with oxygen with formation of oxides and with the subsequent transformation of the latter into the tetraoxysilicide of titanium during reactions (7)—(11) shows that energetically this is rather favorable. At the same time at a room temperature the titanium disilicide is steady. However, when its particles are crushed down to ≤ 30 nm, it, being so steady in an inert environment, interacts quickly at already a room temperature with water and with oxygen [3, 13].

The speed of the catalytic water decomposition depends on the quantitative correlation of it and the catalyst. If we assume it as constant, this speed will be determined by the internal content of the catalyst. We should add that as catalysts the titanium disilicide and tetraoxysilicide of titanium have regulatory mechanisms, allowing to change the catalytic activity in conformity with the quantitative output of pure hydrogen.

At the same time water ionization is also important. In other words, the speed of the catalyzed reactions depends on pH. The dependence can vary, but usually it is characterized by the maximum of located in the neutral area pH (pH = 7) (fig. 4).

There is also a dependence of the catalytic activity on temperature (fig. 5). At the first stage, up to 60 °C, an acidification occurs of the separate free atoms of titanium and silicon in the titanium disilicide by water with an increase of the catalytic areas as a result of formation of nanoclusters of the newly formed self-organizing TiSiO_4 catalyst and insignificant release of hydrogen in accordance with the reaction (9). Hydrogen release begins at the moment $t = 0$ with a concentration of $\text{H}_2 = 0$ and demonstrates a nonlinear growth within the range of water temperatures of 0...20 °C. At this stage the energy of activation for the dependences (1)—(4), calculated by Arrhenius equation [3], equals to 88.42...274.31 kJ/mol, depending on the other factors. This testifies to a high sensitivity to a temperature change. At temperature ≥ 60 °C in the atmosphere of an inert gas (argon, nitrogen) the stage of a slow release of hydrogen distinctly transfers into a stage with its effective release. In this case the energy of activation is equal to 20.79...51.88 kJ/mol. This testifies to the existence of at least two processes, which are responsible for the hydrogen formation. We believe that the dependences of the release of hydrogen on the temperature are a consequence of the simultaneously proceeding reactions (7—9), (11).

Analyzing the regularities of formation of hydrogen depending on water temperature, it is obvious, that the first stage, up to temperature of 60 °C, is a slow stage. Exactly at this stage the active areas turn out originally for water splitting. Then there is a sharp lifting of the flow of hydrogen formed as a result of strengthening of the reactions (7—9), (11) (dependences (1—4). By the form of the regularities it is clear that an intermediate volume of the received hydrogen is originally formed,

which remains invariable within an error during the experiment, while more than 96 % of pure water are split at the temperature over 60 °C, including at solar illumination or equivalent illumination from the halogen and xenon lamps, or light-emitting diodes with an UV filter. Fig. 5 shows regularities of changes in the volume of the released quantity of hydrogen depending on temperature with account of the composition of the solid solution of TiSi_2 , pH and water temperature (dependences (1–4), it also shows the release of oxygen (dependences (5), (6)). In the water–water-soluble oxygen system it leaves the catalytic areas after water splitting according to reaction (11) and then is stored, illuminated, on the oxide layers of the catalyst formed during immersion of the titanium disilicide in water according to reaction (10). The oxygen is released from the ensembles by nanoclusters at ≈ 100 °C in darkness or in the light in a magnetic field. The energy of activation of the release of free oxygen is 532.58 kJ/mol, i.e. the release of oxygen is completely controlled by temperature. As it was mentioned above and in [3], the speed of decomposition of water is determined by pH, quality of the titanium disilicide, temperature and the wavelength of the visible light.

In our case the maximum output of a product is observed at 60...90 °C. Activity of the titanium disilicide raises in the presence of ions of metals of the platinum group, REE, and also cadmium, tellurium and sulphur, which agrees with the data concerning the other catalysts [17, 18].

Conclusion

Decomposition of water on the titanium disilicide photocatalyst takes place in two stages. At the first stage up to 60 °C there is a slow process of decomposition of water into hydrogen and oxygen with an acidulation of the titanium and silicon in the composition of the titanium disilicide by the released oxygen with an increase of the catalytic areas as a result of the self-organization of nanoclusters of TiSiO_4 catalyst. Self-organization of TiSiO_4 ensembles passes through formation of oxides of titanium and silicon at the level of several monolayers with the subsequent formation of a more complex compound of TiSiO_4 . The atoms of the elements, which are a part of tetraoxysilicide of titanium, are located in it in a hexagonal structure. One of the reasons, why the tetraoxysilicide of titanium is active, is due to the fact that all the three elements forming the tetraoxysilicide of titanium have different sizes of atoms and different lengths of bonds among themselves. As a result, the sides of the hexagons formed by those atoms are not equal, which ensures unique properties for tetraoxysilicide of titanium.

The energy of activation at the slow stage of decomposition of water within the range of 0...20 °C, calculated by Arrhenius equation, equals to 88.42...274.31 kJ/mol. This testifies to a high sensitivity to the changes of temperature. At 60 °C in the atmosphere of an inert gas (argon, nitrogen) the stage with slow release of hydrogen distinctly transfers into the stage with its effective re-

lease. In this case the energy of activation is equal to 20.79...51.88 kJ/mol. This testifies to the existence of at least two processes, which are responsible for the hydrogen formation. The first process is the photocatalytic water decomposition on the titanium disilicide with a small output of hydrogen and oxygen and self-organization of the ensembles of tetraoxysilicide of titanium, and the second process is the further effective complete decomposition of water on tetraoxysilicide of titanium.

References

1. Kovalevskii A. A., Labunov V. A., Strogova A. S. Obtaining and Application Areas of Nanostructured Powders of Silicon and Titanium Disilicide, *Engineering and Technology*, 2015, vol. 2, no. 2, pp. 13–22.
2. Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Tsybul'skii V. V. et al. Nanostrukturirovannyyi tverdyi rastvor TiSi_2 kak fotokatalizator razlozheniya vody, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2011, no. 1, pp. 266–30 (in Russian).
3. Komar O. M., Kovalevskii A. A., Strogova A. S. *Poluprovodnikovyyi disilitsid titana (Polucheniye, svoystva, ispol'zovaniye)*, LAP Lambert Academic Publishing, 2015, 213 p. (in Russian).
4. Borekov G. K., *Kataliz. Voprosy teorii i praktiki. Izbrannyye trudy*, Novosibirsk, Nauka, 1987, 537 p. (in Russian).
5. Borekov G. K. *Kataliz*, Novosibirsk, Nauka, 1971, 267 p. (in Russian).
6. Xiaobo Chen. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, pp. 2891–2959.
7. Gankin V. Yu., Gankin Yu. V. *Novaya obshchaya teoriya kataliza*, Leningrad, Himiya, 1991, 80 p. (in Russian).
8. Geys B. K., Ketsir Dzh., Shuyt G. *Himiya kataliticheskikh protsessov*, Moscow, Mir, 1981 (in Russian).
9. Alivisatos P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100 (31), pp. 13226–13239.
10. Melikhov I. V. Tendentsii razvitiya nanohimii // *Rossiyskii himicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo himicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleyeva)*. 2002, vol. XLVI, no. 5, pp. 7–14 (in Russian).
11. Krylov O. V. *Geterogennyyi kataliz*, Moscow, Akademkniga, 2004, 679 p. (in Russian).
12. Kovalevskii A. A., Tsybul'skii V. V., Vlasukova L. A. et al. Nanorazmernyyi disilitsid titana: sintez, struktura, svoystva (ch. 1), *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2012, no. 5, pp. 15–21 (in Russian).
13. Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Tsybul'skii V. V. et al. Nanorazmernyyi disilitsid titana: sintez, struktura, svoystva (ch. 2), *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2012, no. 6, pp. 6–11 (in Russian).
14. Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Tsybul'skii V. V., et al. Sostav i struktura disilitsida titana, poluchennogo kombinirovaniyem mekhanooaktivatsii i samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza, *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*, 2011, vol. 16, no. 3, pp. 37–42 (in Russian).
15. Kovalevskii A. A., Komar O. M. Termodinamicheskii analiz osnovnykh reaktsiy v sisteme kremniy-titan pri samorasprostranyayushchemsya vysokotemperaturnom sinteze, *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*. 2015, vol. 20, no. 2, pp. 46–51 (in Russian).
16. Kireyev V. A. *Metody termodinamicheskikh raschetov*, Moscow, Himiya, 1976, 586 p. (in Russian).
17. Strogova A. S., Kovalevskii A. A., Komar O. M. Thermodynamic Analysis of Main Reactions in the Silicon-Titanium System During Self-Propagating High-Temperature Synthesis, *AASCT Journal of Materials*, 2015, vol. 1, no. 4, pp. 123–127.
18. Komar O. M., Kovalevskii A. A., Strogova A. S. *Kremniygermaniyeveyye nanostrukturirovannyye plenki i nanoklastery (Fundamental'nyye i prikladnyye issledovaniya)*, LAP Lambert Academic Publishing, 2016. 345 p. (in Russian).
19. *Materials Fundamentals of Gate Dielectrics*, Ed. by Al. A. Demkov, Al. Navrotsky. *Springer*. 2015. 474 p.

Н. А. Дюжев, канд. физ.-мат. наук, директор, e-mail: djuzhev@unicm.ru

М. А. Махиборода, канд. физ.-мат. наук, зам. директора, e-mail: .makhiboroda@gmail.com

Е. Э. Гусев, аспирант, инженер, e-mail: bubbledouble@mail.ru

М. В. Катеев, аспирант, инженер, e-mail: kateev@unicm.ru

Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Москва

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАНАРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ КОНТАКТНОЙ ЛИТОГРАФИИ И БОНДИНГА

Поступила в редакцию 12.08.2016

Апробирована методика измерения механических напряжений по изгибу пластины. Измерены механические напряжения в неравномерной по толщине пленке плазмохимического SiO_2 на кремниевой пластине в локальной области. Предложены способы подготовки поверхности пластин, позволяющие уменьшить прогиб образца для последующих технологических операций.

Ключевые слова: механические напряжения, кривизна поверхности, прогиб пластины, профилометр, эллипсометр

Введение

В настоящее время технологии микромеханики или микроэлектромеханических систем (МЭМС) и интегральных схем (ИС) быстро развиваются [1]. Механические напряжения, возникающие при изготовлении ИС и МЭМС-устройств на Si пластинах, оказывают сильное влияние на их надежность и динамические характеристики [2].

Существующие методики определения механических напряжений основаны на деформации пластины (профилометрия [2]) или связаны с измерением параметров решетки (рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия).

Ранее авторами была разработана методика измерения механических напряжений по изгибу пластины, которая подробно описана в работе [3]. Методика включает в себя программу, реализующую алгоритм анализа рельефа для вычисления радиуса кривизны поверхности в локальной области [4]. Значения радиусов кривизны поверхности подставляются в формулу Стони для вычисления механических напряжений. В данной работе авторы апробируют разработанный способ.

Эксперимент

Исследовалась пластина монокристаллического кремния диаметром 150 мм толщиной 600 мкм с диэлектрической пленкой PECVD SiO_2 , неравномерной по толщине. Область измерения была разделена на 15 интервалов по 10 мм каждый. Как известно, значение постоянной двухосного модуля варьируется в зависимости от кристаллографической ориентации. Поэтому определение рельефа образца проводилось в направлении, параллельном

базовому срезу по лицевой стороне, что позволило использовать в последующих расчетах одно фиксированное значение двухосного модуля.

Далее была проведена операция реактивно-ионного травления (РИТ) оксида кремния в открытую поверхность на 2,5 мкм. В результате измерений с помощью эллипсометра после травления было получено 15 значений толщины оксида кремния. Предполагается, что в процессе проведения операции РИТ оксид удаляется равномерно на всех интервалах на 2,5 мкм, следовательно, характер распределения толщины оксида кремния на образце до травления аналогичен результату после травления (рис. 1).

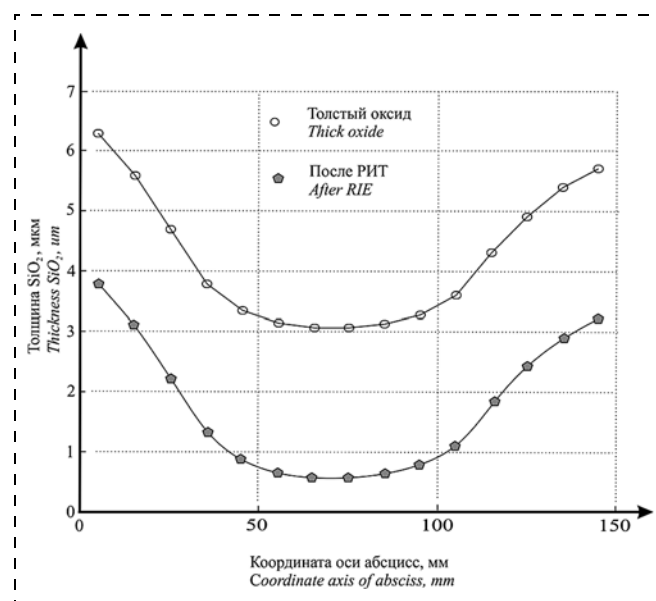


Рис. 1. Распределение толщины оксида кремния на образце
Fig. 1. Distribution of thickness of silicon oxide on the sample

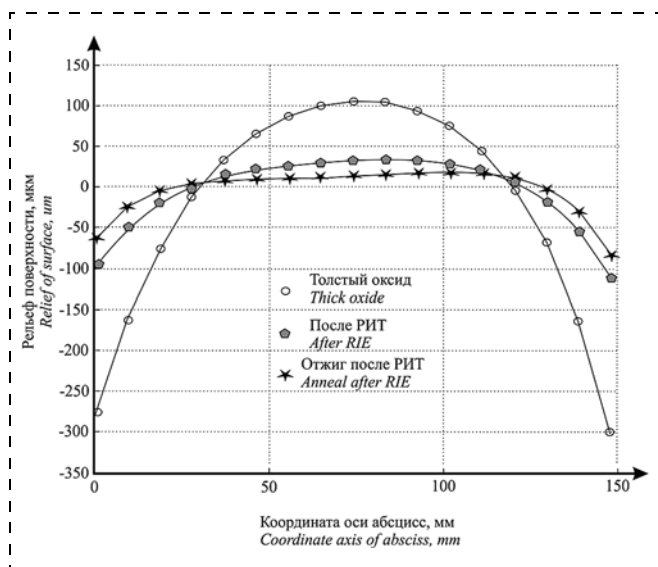


Рис. 2. Результаты измерения рельефа поверхности
Fig. 2. Measurement of the relief of the surface

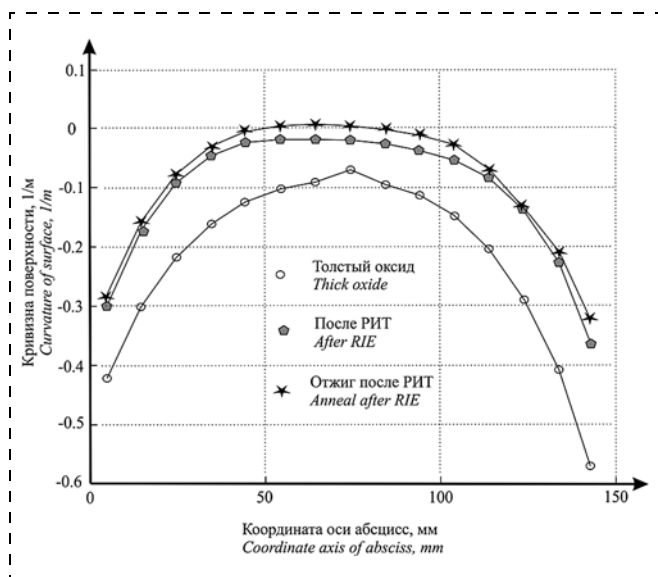


Рис. 3. Распределение кривизны поверхности
Fig. 3. Distribution of a surface curvature

Из рис. 1 можно заключить, что имеется большой разброс толщины пленки на исследуемом образце. Посредством бесконтактного оптического профилометра проведено измерение изгиба пластины по оси, параллельной базовому срезу на лицевой стороне. Затем проведена термообработка пластины в течение 30 мин при температуре 400 °C в атмосфере азота и сделаны повторные измерения рельефа. На рис. 2 представлены результаты измерений.

Из графика рис. 2 видно, что после проведения операции РИТ оксида кремния стрела прогиба уменьшилась на 260 мкм. Также можно заметить,

что операция термообработки уменьшает прогиб образца. Таким образом, после проведения технологических операций прогиб образца уменьшился в 4 раза и составляет 103 мкм.

На рис. 3 показан результат вычисления кривизны поверхности.

Из рис. 3 видно, что поверхность стала более ровной после проведения технологических операций РИТ и отжига.

Расчет механических напряжений в зависимости от толщины диэлектрической пленки на каждом из 15 интервалов представлен на рис. 4. Вычисление механических напряжений в исследуемом образце выполнялись по методу Стони (формула (1)):

$$\sigma_f = \frac{E d_s^2}{6(1-\mu) d_{film}} \cdot \frac{1}{R_{film}}, \quad (1)$$

где σ_f — механические напряжения; E — модуль Юнга материала подложки; d_s — толщина пластины; μ — коэффициент Пуассона подложки; d_{film} — толщина пленки на подложке; R_{film} — радиус кривизны поверхности.

На рис. 4 представлены результаты расчета механических напряжений, где постоянная двухосного модуля ($E/(1-\mu)$) в кристаллографической плоскости образца (100) составляет 180,5 ГПа [5].

Из рис. 4 можно заключить, что распределение механических напряжений изменилось незначительно после операции РИТ и уменьшилась по модулю после проведения термообработки. Среднее значение напряжений по всей измеряемой области изменилось с -518 на -356 МПа.

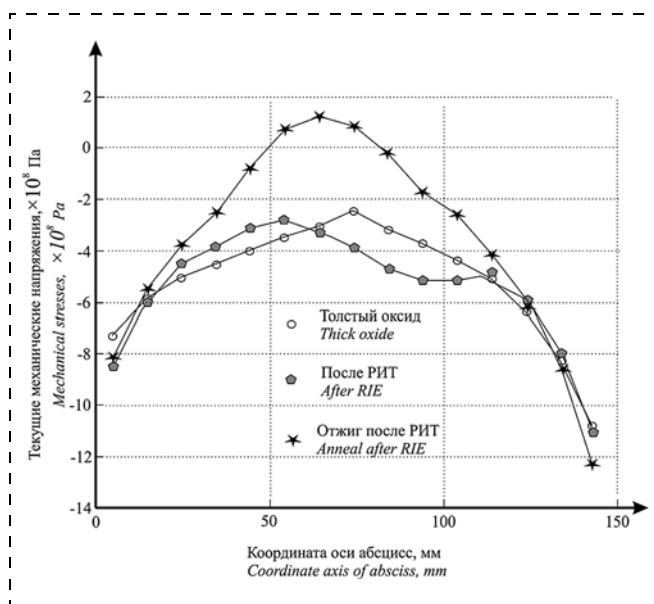


Рис. 4. Результат расчета механических напряжений
Fig. 4. Calculation of the mechanical stresses

Заключение

Проведение технологических операций РИТ и термообработки позволяет изменить поверхность пластины, сделав ее более ровной. Следовательно, увеличивается площадь контактирования между пластинами, что повышает вероятность их успешного срачивания при операции бондинга. В процессе проведения контактной литографии увеличивается площадь соприкосновения между маской и поверхностью пластины, а значит, повышается вероятность формирования элементов с минимальными топологическими размерами. Уменьшение механических напряжений в оксиде кремния уменьшает вероятность растрескивания диэлектрической пленки, что позволяет формировать толстые слои SiO₂ для МЭМС-устройств.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП "МСТ и ЭКБ" при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение № 14.578.21.0001 (RFMEFI57814X0001).

Список литературы

1. Дюжев Н. А., Королев М. А., Катеев М. В., Гусев Е. Э. Моделирование зависимости выходных характеристик первичного преобразователя датчика потока мембранного типа от его конструктивных параметров // Известия вузов. Электроника. 2015, № 6. С. 644—647.
2. Lindroos V., Tilli M., Lehto A., Motooka T. // Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, Burlington: Elsevier, 2010. 636 p.
3. Дюжев Н. А., Дедкова А. А., Гусев Е. Э., Новак А. В. Методика измерения механических напряжений в тонких пленках на пластине с помощью оптического профилометра // Известия вузов. Электроника. 2016, № 4, с. 367—372.
4. Дюжев Н. А., Гусев Е. Э., Дедкова А. А., Чиненков М. Ю. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016611518. Программа анализа рельефа с целью расчета величины кривизны поверхности в выбранном направлении на кремниевой пластине. Действует с 04.02.2016.
5. Sinha A. K., Levinstein H. J., Smith T. E. Thermal stress and cracking resistance of dielectric films (SiN, Si₃N₄, and SiO₂) on Si substrates // Journal of Applied Physics. 1978, vol. 49, p. 2423—2426.

N. A. Djuzhev, Ph. D., Director, djuzhev@unicm.ru,
M. A. Makhaboroda, Ph. D., Deputy Director, makhaboroda@gmail.com,
E. E. Gusev, Postgraduate Student, Engineer, bubbledouble@mail.ru,
M. V. Kateev, Postgraduate Student, Engineer, kateev@unicm.ru.
National Research University of Electronic Technology "MIET", Moscow 124498

Corresponding autor:

Gusev Evgeniy, Postgraduate Student, MIET — National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: bubbledouble@mail.ru

Formation of the Plates' Planar Surfaces for Carrying out of the Technological Operations of Contact Lithography and Bonding

Received on July 08, 2016

Accepted on July 28, 2016

The method of measurement of the mechanical stresses by the bending of a plate was approved. The mechanical stresses in PECVD SiO₂ film with a non-uniform thickness on a silicon wafer in a local area were measured. In this work the authors changed the wafer surface, making it planar, for conducting of RIE processes and thermal treatment operations. In this case, the deflection was decreased 4 times. Consequently, for operation of bonding it increased the area of contact between the plates, and, hence, the probability of a successful matching. The process of contact lithography increases the contact area between a mask and a plate and thus the probability of formation of the topological elements with minimal dimensions is also increased. Reduction of the mechanical stresses in the silicon oxide (518 MPa — before the operations, and 356 MPa — after the operations) reduces the likelihood of cracking of a dielectric film, which makes it possible to create thick layers of SiO₂ for MEMS devices.

Keywords: mechanical stresses, surface curvature, deflection, profilometer, ellipsometer, thick films

For citation:

N. A. Djuzhev, M. A. Makhaboroda, E. E. Gusev, M. V. Kateev. Formation of Plates' Planar Surfaces for Carrying out of the Technological Operations of Contact Lithography and Bonding, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 30—33.

DOI: 10.17587/nmst/19.30-33

Introduction

Technologies of micromechanics or microelectromechanical systems (MEMS) and integrated circuits (IC) develop quickly [1]. The mechanical stresses arise

during manufacturing of IC and MEMS devices on Si plates have a strong impact on their reliability and dynamic characteristics [2].

The existing techniques for determination of the mechanical stresses are based on plate deformation

(profilometry [2]) or connected with measurement of the lattice parameters (x-ray diffractometry, transmission electron microscopy).

The authors developed a technique for measurement of the mechanical stresses by bending of a plate, which is described in detail in [3]. It includes a program realizing the algorithm for the relief analysis for calculation of the curvature radius of the surface in a local area [4]. They are used in Stoney formula for calculation of the mechanical stresses. In the given work the authors test the developed method.

Experiment

The authors investigated a plate of single-crystal silicon (diameter of 150 mm and thickness of 600 μm) with PECVD SiO_2 dielectric film, nonuniform by thickness. The area of measurement was divided into 15 intervals, 10 mm each. As is known, the constant of the biaxial module varies, depending on the crystallographic orientation. Therefore, determination of the relief of the sample was done in the direction, parallel to the base cut on the face side, which made it possible to use in calculations one fixed value of the biaxial module.

Operation of the reactive ion etching (RIE) of silicon oxide was done on the open surface of 2.5 μm . As a result of measurements by means of ellipsometer after etching 15 values of thickness of silicon oxide were received. It was expected, that due to RIE the oxide is removed evenly in all the intervals by 2.5 μm , hence, the character of distribution of thickness of silicon oxide on a sample before the etching was similar to the result after the etching (fig. 1).

From fig. 1 it is possible to conclude, that there is a wide spread of the film thickness on the sample. By means of a contactless optical profilometer a measurement was done of the plate's bend along the axis, parallel to the base cut on the face side. Then the plate was subjected to a heat treatment during 30 min. at 400 $^{\circ}\text{C}$ in the atmosphere of nitrogen, and the repeated measurements were done of the relief. Fig. 2 presents the results of the measurements.

It is visible that after carrying out of operation RIE of silicon oxide the deflection arrow decreased by 260 μm . Also it is possible to see, that heat treatment reduces the size of the arrow of deflection. Thus, after the technological operations, the deflection of the sample decreased 4 times and was equal to 103 μm .

Fig. 3 presents the result of calculation of the surface curvature. It is visible that after the technological operations of RIE and annealing the surface became more even.

Calculation of the mechanical stresses, depending on the thickness of the dielectric film, on each of 15 intervals is presented in fig. 4. The calculation of the me-

chanical stresses in the investigated sample was done by the method of Stoney (formula (1)):

$$\sigma_f = \frac{Ed_s^2}{6(1-\mu)d_{film}} \cdot \frac{1}{R_{film}}, \quad (1)$$

where σ_f — mechanical stresses; E — Young modulus of the substrate material; d_s — thickness of the plate; μ — Poisson's ratio of the substrate; d_{film} — thickness of the film on the substrate; R_{film} — curvature radius of the surface.

Fig. 4 presents the results of calculation of the mechanical stresses, where the constant of the biaxial module ($E/(1-\mu)$) in the crystallographic plane of the sample (100) equals to 180,5 GPa [5].

From fig. 4 it is possible to conclude that, the distribution of the mechanical stresses changed slightly after RIE and decreased by the modulus after the heat treatment. The average value of the stresses in all the measured area changed from -518 to -356 MPa.

Conclusion

RIE technological operations and heat treatment make it possible to change the plate's surface, making it more even. Hence, the contact area between the plates is increased, which raises the probability of their successful merging during bonding. The contact lithography increases the contact area between a mask and the surface of a plate, and that raises the probability of formation of the elements with the minimal topological sizes. Reduction of the mechanical stresses in silicon oxide diminishes the probability of alligating of the dielectric film, which makes it possible to form thick layers of SiO_2 for MEMS devices.

The work was done on the equipment from MST & EKB with support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement № 14.578.21.0001 (RFMEFI57814X0001).

References

1. Djuzhev N. A., Koroljov M. A., Kateev M. V., Gusev E. Je. Modelirovanie zavisimosti vyhodnykh harakteristik pervichnogo preobrazovatelya datchika potoka membrannogo tipa ot ego konstruktivnykh parametrov, *Izvestija Vuzov. Elektronika*, 2015, no. 6, pp. 644—647 (in Russian).
2. Lindroos V., Tilli M., Lehto A., Motooka T. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Burlington: Elsevier, 2010, 636 p.
3. Djuzhev N. A., Dedkova A. A., Gusev E. Je., Novak A. V. Metodika izmerenija mehanicheskikh naprjazhenij v tonkih pljolkah na plastine s pomoshh'ju opticheskogo profilometra, *Izvestija Vuzov. Elektronika*, 2016, no. 4, pp. 367—372 (in Russian).
4. Djuzhev N. A., Gusev E. Je., Dedkova A. A., Chinenkov M. Ju. Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2016611518. *Programma analiza rel'efa s cel'ju rasscheta velichiny krivizny poverhnosti v vybrannom napravlenii na kremnievoj plastine*, Dejstvuet s 04.02.2016 (in Russian).
5. Sinha A. K., Levinstein H. J., Smith T. E. Thermal stresses and cracking resistance of dielectric films (SiN , Si_3N_4 , and SiO_2) on Si substrates, *Journal of Applied Physics*, 1978, vol. 49, pp. 2423—2426.

В. В. Симаков, д-р техн. наук, проф., e-mail: viatcheslav.simakov@gmail.com,
И. В. Синёв, канд. физ.-мат. наук, доц., **А. В. Смирнов**, ассистент, **И. Д. Осыко**, студент,
А. И. Гребенников, зав. лабораторией, **С. А. Сергеев**, канд. физ.-мат. наук, доц.,
ФГБОУ ВО "СГУ имени Н. Г. Чернышевского", Саратов

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА К ПАРАМ ЭТАНОЛА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Поступила в редакцию 26.07.2016

Представлены результаты исследования влияния освещения в области длин волн 397...409 нм на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре. Показано, что газочувствительные пленки диоксида олова в атмосфере синтетического воздуха фоточувствительны, причем зависимость фотопроводимости от освещенности носит сублинейный характер. Установлено, что освещение пленок диоксида олова приводит к уменьшению их газочувствительности к парам этанола при комнатной температуре и времени восстановления их проводимости после воздействия газовой пробы. Время восстановления сигнала сенсора с активным слоем на основе пленки диоксида олова после напуска паров этанола можно уменьшить, освещая активный слой сенсора после прекращения воздействия газовой пробы.

Ключевые слова: фотопроводимость, газочувствительность, тонкие пленки, диоксид олова

Введение

Системы детектирования газовых смесей и запахов, включающие полупроводниковые сенсоры газа, устройства предварительной обработки сигналов, контроля и управления рабочим режимом могут быть сформированы на единой подложке методами микро- и нанотехнологий [1]. Как правило, полупроводниковые сенсоры газа функционируют при температурах существенно выше комнатной температуры. Повышенные рабочие температуры стимулируют образование на поверхности активного слоя сенсора химически активных форм адсорбированного кислорода (O^- , O^{2-}) [2]. Кроме того, повышенная рабочая температура позволяет снизить время отклика сенсора на воздействие газовых проб, а также время его восстановления за счет термической активации процессов обмена зарядов между объемом материала активного слоя и поверхностными уровнями, индуцированными адсорбированными частицами газов. Однако полупроводниковые газовые сенсоры, работающие при повышенных температурах, имеют ограниченное применение при детектировании и анализе взрывоопасных газов и биообъектов, в портативных устройствах и автономных системах, интегральных микросхемах. Повышенные рабочие температуры приводят к возникновению дрейфа базовой линии активных слоев газовых сенсоров и систем на их основе [3] вследствие активации процессов перекристаллизации зерен, генерации электроактивных дефектов на поверхности активных слоев (например, вакансий кислорода) и их дрейфа в объеме материала и т.д. Использование энергии внешнего излучения открывает перспективы снижения рабочей температуры сенсоров газа до комнатной [4].

В работе представлены результаты исследований влияния освещения в области длин волн 397...409 нм на проводимость тонкой пленки диок-

сида олова в синтетическом воздухе и в газовых пробах, содержащих пары этанола.

Методика эксперимента и образцы

Слои диоксида олова формировались методом высокочастотного магнетронного распыления мишени SnO_2 в смеси аргона и кислорода [5, 6]. Поверх пленки диоксида олова через маску напылялась система контактов. Освещение поверхности тонкой пленки диоксида олова проводили светодиодом марки DFL-5AP4SC-400 с излучением в полосе длин волн 397...409 нм. Освещенность задавалась током через светодиод с помощью программируемого источника питания PST-3201 (Good Will Instrument Co.). В качестве количественной меры интенсивности освещения активного слоя была выбрана величина освещенности.

Исследования электрофизических свойств полученных газочувствительных структур проводились с использованием аппаратно-программного комплекса [7] под управлением системы сбора и анализа данных LabVIEW 8.5. Температура сенсоров во всех экспериментах поддерживалась на уровне 30 °C с помощью термостата типа ТС-1/80. Газовые пробы, содержащие пары этанола, составлялись путем барботирования 96 %-ного раствора этилового спирта потоком синтетического воздуха и дальнейшим смешиванием потока полученной паровоздушной смеси и синтетического воздуха.

Содержание паров этанола в воздухе задавалось соотношением потоков паровоздушной смеси и синтетического воздуха. Общий поток через измерительную камеру во всех экспериментах составлял 100 мл/мин. Для исследования влияния паров этанола на проводимость сенсора измерительная камера на протяжении 40 мин продувалась потоком синтетического воздуха, осуществлялся напуск

паров этанола в течение 10 мин, затем камера продувалась потоком воздуха в течение 60 мин.

Результаты и их обсуждение

Освещение активного слоя сенсора в атмосфере сухого воздуха приводит к обратимому увеличению его проводимости (рис. 1, а), которое указывает на отсутствие фотодеградации электрофизических характеристик активного слоя сенсора. Относительное стандартное отклонение базового уровня проводимости составляло 10 %, а стационарного уровня проводимости при освещении — 13 %. Увеличение проводимости пленок диоксида олова, по-видимому, связано с фотовозбуждением электронов либо с глубоких уровней ловушек в объеме материала зерна, либо с локализованных поверхностных акцепторных уровней, индуцированных адсорбированными частицами кислорода.

Увеличение освещенности приводит к увеличению фотопроводимости тонких пленок диоксида олова (рис. 1, б) вследствие повышения скорости генерации неравновесных носителей заряда в объеме зерна. Для оценки влияния освещенности на фотопроводимость тонких пленок SnO_2 определялась кратность изменения проводимости S_{ph} при освещении образцов (отклик):

$$S_{ph} = \frac{G_{on}}{G_{off}}, \quad (1)$$

где G_{on} и G_{off} — стационарное значение проводимости образца при освещении и в отсутствие освещения соответственно.

Зависимость кратности изменения проводимости от освещенности носила сублинейный характер $S_{ph} \sim 1 + AI^n$, где I — освещенность, $n < 1$ — показатель степени, A — постоянная (рис. 2, а).

На рис. 2, б представлены зависимости времени отклика и времени затухания фотопроводимости тонкой пленки диоксида олова от освещенности. С увеличением светового потока время отклика уменьшается, а время восстановления практически не изменяется.

При малой освещенности материала n -типа проводимости, содержащего глубокие акцепторные центры (ловушки), динамику отклика фотопроводимости можно аппроксимировать соотношением вида

$$\Delta G = \Delta G_0(1 - e^{-t/\tau_{res}}), \quad (2)$$

где $\Delta G = (G - G_{off})$ — фотопроводимость пленки диоксида олова; G —

проводимость при освещении образца; ΔG_0 — стационарное значение фотопроводимости; t — время освещения; τ_{res} — время отклика.

При выключении освещения фотопроводимость образца восстанавливается в соответствии с законом

$$\Delta G = \Delta G_0 e^{-t/\tau_{rec}}, \quad (3)$$

где τ_{rec} — время восстановления проводимости, которое связано со временем отклика соотношением

$$\frac{1}{\tau_{rec}} = \frac{1}{\tau_{res}} + \sigma_{ph} I, \quad (4)$$

где σ_{ph} — сечение фотоионизации электрона с глубокого акцепторного уровня; I — световой поток.

Анализ зависимостей времен отклика и затухания фотопроводимости в соответствии с соотношением (4) позволил определить сечение фотоионизации глубоких акцепторных уровней на поверхности диоксида олова, которое составляло $\sigma_{ph} \sim 10^{-17} \text{ см}^2$.

Присутствие в окружающей атмосфере паров этанола приводит к увеличению проводимости

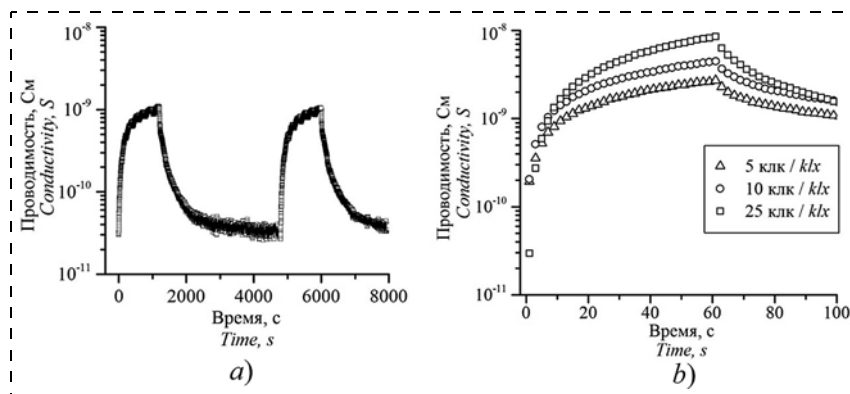


Рис. 1. Динамика изменения проводимости пленки диоксида олова в атмосфере синтетического воздуха при ступенчатом освещении (а) и при разном световом потоке (б): 1 — 5000 лк; 2 — 10 000 лк; 3 — 25 000 лк

Fig. 1. Dynamics of the change of conductivity of a film of tin dioxide in the atmosphere of the synthetic air at a stepwise illumination (a) and at different light flows (b): 1 — 5000 lx; 2 — 10 000 lx; 3 — 25 000 lx

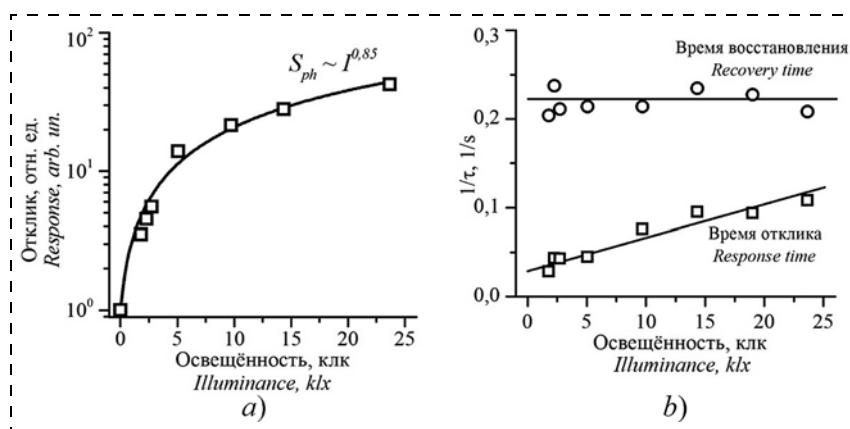


Рис. 2. Зависимость кратности изменения проводимости (а) и времен отклика и восстановления проводимости (б) от светового потока

Fig. 2. Dependence of the multiplication factor of the change of conductivity (a) and the times of response and conductivity recovery (b) on a light flow

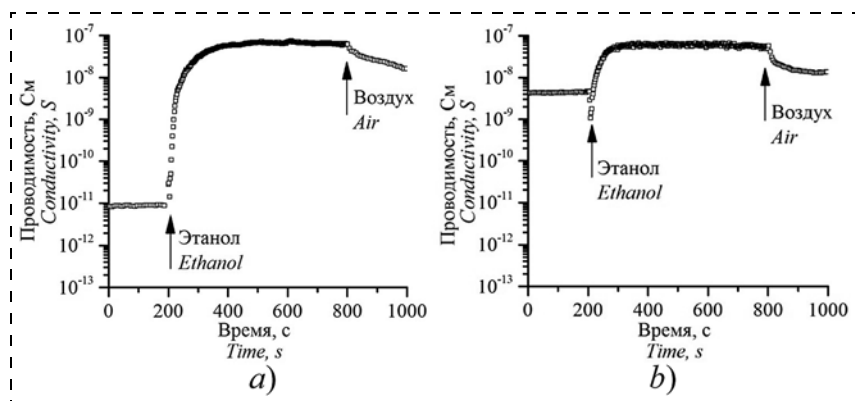


Рис. 3. Динамика изменения проводимости пленки диоксида олова при ступенчатом воздействии газовой пробы, содержащей насыщенные пары этанола в воздухе: а — без освещения, б — освещенность 1,2 клк

Fig. 3. Dynamics of the conductivity change of a film of tin dioxide at a stepwise influence of the gas sample containing saturated vapors of ethanol in the air: а — without illumination, б — with illumination of 1,2 klx

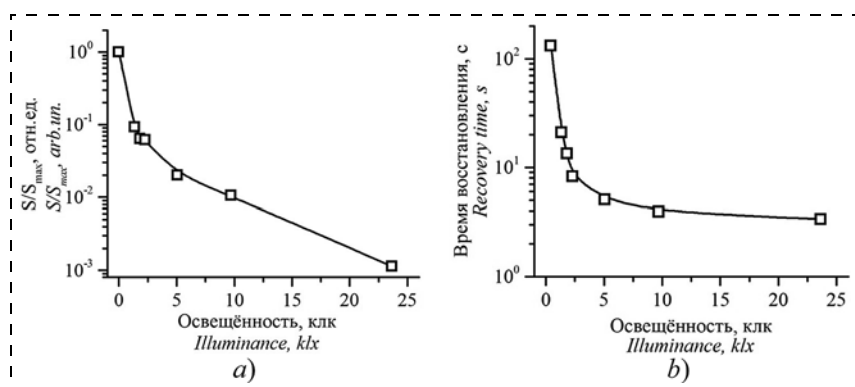


Рис. 4. Зависимость газочувствительности к насыщенным парам этанола (а) и времени восстановления проводимости сенсора (б) от светового потока

Fig. 4. Dependence of the gas sensitivity to the saturated vapors of ethanol (а) and the time of recovery of the sensor's conductivity (б) on the light flow

тонкой пленки диоксида олова (рис. 3, а). По-видимому, это обусловлено появлением на поверхности активного слоя донорных центров, индуцированных адсорбированными частицами этанола. При освещении активного слоя сенсора напуск газовой пробы также приводит к увеличению его проводимости (рис. 3, б), причем стационарный уровень проводимости пленки диоксида олова в газовой пробе не изменяется. Это может быть связано со стабилизацией уровня Ферми вблизи поверхностных донорных уровней [2].

Для оценки влияния содержания паров этанола в газовой пробе определялась газочувствительность S как относительное изменение проводимости активного слоя сенсора в присутствии газовой пробы:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0},$$

где G и G_0 — проводимость в газовой пробе и в атмосфере синтетического воздуха соответственно.

С увеличением освещенности газочувствительность тонких пленок диоксида олова уменьшалась (рис. 4, а) из-за увеличения базового уровня про-

водимости в атмосфере синтетического воздуха при освещении (см. рис. 2, а). На рис. 4, б приведена зависимость времени восстановления проводимости после напуска газовой пробы от освещенности. Из рисунка видно, что использование освещения активного слоя сенсора приводит к уменьшению времени восстановления проводимости после напуска газовой пробы, причем с увеличением освещенности время восстановления уменьшается.

При экспозиции в газовой пробе активного слоя сенсора в условиях освещения концентрация электронов в зоне проводимости выше их концентрации при отсутствии освещения вследствие фотовозбуждения носителей заряда с локализованных уровней. После прекращения напуска газовой пробы скорость релаксации проводимости активного слоя определяется темпом нейтрализации ионизированных локализованных донорных уровней этанола, который пропорционален концентрации свободных носителей заряда в объеме зерна пленки. Поэтому при освещении время восстановления проводимости сенсора после напуска газовой пробы снижается.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости газочувствительности тонких пленок диоксида олова в отсутствие освещения и

при освещении активного слоя. С увеличением концентрации паров этанола газочувствительность сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова монотонно увеличивается как в отсутствие освещения, так и при освещении активного слоя сенсора.

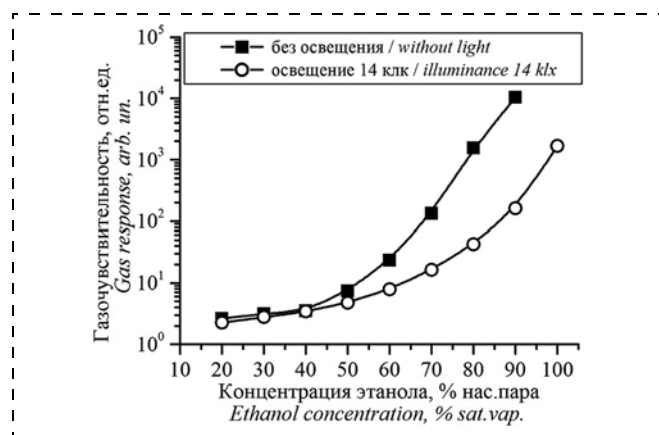


Рис. 5. Зависимость газочувствительности тонкой пленки диоксида олова от концентрации паров этанола

Fig. 5. Dependence of the gas sensitivity of a thin film of tin dioxide on the concentration of the ethanol vapors

В области концентраций до 40 % от насыщенных паров этанола в воздухе газочувствительность тонких пленок диоксида олова слабо зависит от концентрации этанола, а при концентрациях выше 60 % наблюдается сверхлинейный рост газочувствительности.

Освещение активного слоя сенсора снижает газочувствительность сенсора к парам этанола. Так как газочувствительность сенсора является его важной приборной характеристикой, то для сохранения высокого уровня газочувствительности сенсоров и уменьшения времени восстановления после напуска паров этанола необходимо освещать активный слой сенсора после прекращения воздействия газовой пробы.

Заключение

В работе приведены результаты исследований влияния освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова и газочувствительность сенсоров на их основе к парам этанола при комнатной температуре. При комнатной температуре экспозиция тонких пленок диоксида олова в атмосфере паров этанола приводит к увеличению их проводимости. Газочувствительные пленки диоксида олова в атмосфере синтетического воздуха фоточувствительны к излучению в области длин волн 397...409 нм, причем зависимость фотопроводимости от освещенности носит сублинейный характер. Освещение пленок диоксида олова приводит к уменьшению их газочувствительности к парам этанола при комнатной температуре и времени восстановления их проводимости после воздействия газовой пробы. Время восстановления сигнала сенсора с активным слоем на основе пленки диок-

сида олова после напуска паров этанола можно уменьшить, освещая активный слой сенсора после прекращения воздействия газовой пробы.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместной программы "Михаил Ломоносов" Министерства образования и науки РФ и Немецкой службы академических обменов в рамках гранта № 16.708.2016/ДААД (персональный номер 91604516), РФФИ в рамках научных проектов № 16-38-00633 мол_а, № 16-07-00821 и при поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4).

Список литературы

1. Simakov V., Yakusheva O., Voroshilov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 137. P. 456—461.
2. Kissine V. V., Sysoev V. V., Simakov V. V. et al. Effect of oxygen adsorption on the conductivity of thin SnO_2 films // Semiconductors. 2000. Vol. 34, N. 3. P. 308—311.
3. Симаков В. В., Якушева О. В., Гребенников А. И. и др. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, № 2. С. 1—7.
4. Русских Д. В., Рембеза С. И. Релаксация оптически стимулированного электросопротивления тонких пленок SnO_2 // ФТП. 2009. Т. 43, № 6. С. 811—815.
5. Симаков В. В., Синёв И. В., Смирнов А. В. и др. Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами // Нанотехника. 2011. № 3. С. 45—46.
6. Кисин В. В., Ворошилов С. А., Сысоев В. В. и др. Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова // ЖТФ. 1999. Т. 69, № 4. С. 112—113.
7. Симаков В. В., Никитина Л. В., Синёв И. В. Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем // БХЖ. 2010. Т. 17. С. 125—127.

V. V. Simakov, D. Sc., Professor, viatcheslav.simakov@gmail.com, I. V. Sinev, Ph. D., Associate Professor, A. V. Smirnov, Assistant, I. D. Osyko, Student, A. I. Grebennikov, Head of Laboratory, S. A. Sergeev, Ph. D., Associate Professor
Saratov State University

Corresponding autor:

Smirnov Andrey, Assistant, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation,
e-mail: viatcheslav.simakov@gmail.com

Influence of Light on the Gas Sensitivity of the Thin Films of Tin Dioxide to Ethanol Vapors at Room Temperature

*Received on July 26, 2016
Accepted on August 06, 2016*

The topic of the article is the influence of illumination on the conductivity and gas sensitivity of the thin films of tin dioxide at room temperature. An increase of the tin dioxide conductivity during exposition to ethanol vapors was observed at room temperature. Apparently, the main role in this effect is played by the localized donor levels induced by the adsorbed ethanol particles. Tin dioxide is photosensitive to radiation with a wavelength of about 400 nm, at that the dependence of the photoconductivity on light has a sub-linear character. The photoconductivity, apparently, is caused by excitation of the electrons from the bulk deep-level traps or from the localized surface acceptor levels, induced by the adsorbed oxygen particles. The stepwise exposure to ethanol vapors during illumination also increases the conductivity, although the stationary conductivity magnitude under the gas exposure remains unchanged. This may be due to the stabilization of the Fermi-level (pinning effect) at the level of the surface donors. The recovery time of the sensor signal after an exposure to the ethanol vapors can be reduced by illumination of the sensor during the recovery process.

Keywords: photoconductivity, gas sensitivity, room temperature, thin films, tin dioxide

For citation:

Simakov V. V., Sinev I. V., Smirnov A. V., Osyko I. D., Grebennikov A. I. Influence of Light on the Gas Sensitivity of the Thin Films of Tin Dioxide to Ethanol Vapors at Room Temperature, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 34–40.

DOI: 10.17587/nmst/19.34-40

Introduction

Systems for detection of the gas mixtures and smells, including the semi-conductor sensors, devices for preliminary processing of signals, control and management of the operating conditions can be formed on a uniform substrate by means of the micro- and nanotechnologies [1]. As a rule, the semi-conductor gas sensors function at the temperatures essentially higher than the room one. Higher temperatures encourage formation of the chemically active forms of the adsorbed oxygen (O^- , O^{2-}) [2] on the surface of the active layer. Besides, a higher temperature allows us to lower the time of the response of a sensor to the influence of the gas samples, time of its recovery due to the thermal activation of a charge exchange between the volume of the material of the active layer and the surface levels induced by the adsorbed particles of gases. However, the semi-conductor gas sensors working at higher temperatures have limited applications in detection and analysis of the explosive gases and bio-objects, in portable devices and independent systems, and integrated microcircuits. Higher temperatures cause a drift of the base line of the active layers of the gas sensors and systems on their basis [3] due to activation of the recrystallization of grains, generation of the electrically active defects on the surface of the active layers (for example, oxygen vacancies) and their drift in the volume of the material. Use of the energy of an external radiation opens prospects for a decrease of the working temperature of the gas sensors down to the room temperature [4].

The work presents a research of the influence of light in the wavelength range of 397...409 nm on the conductivity of a thin film of tin dioxide in a synthetic air and in the gas samples containing vapors of ethanol.

Methods and samples of the experiment

Layers of tin dioxide were formed by high-frequency magnetron scattering of SnO_2 target in a mixture of argon and oxygen [5, 6]. A system of contacts was deposited over a film of tin dioxide through a mask. Illumination of the surface of the thin film of the tin dioxide was done by DFL-5AP4SC-400 light-emitting diode with radiation within the range of wavelengths of 397...409 nm. The light exposure was set by a current through a light-emitting diode by means of PST-3201 programmable power source (Good Will Instrument Co.). The light exposure was chosen as a quantitative measure of the intensity of illumination of the active layer. The research of the electrophysical properties of the obtained gas-sensitive structures was done with the use of the hardware-software complex controlled by LabVIEW 8.5 [7] system for data collection and analysis. The temperature of the sensors during the exper-

iments was maintained at the level of 30 °C by means of TC-1/80 thermostat. The gas samples containing vapors of ethanol were made by bubbling of 96 % solution of ethanol by a flow of the synthetic air and further mixing of the flow of the obtained vapor-air and synthetic air mixture. The content of the ethanol vapors in the air was set by the correlation of the flows of the vapor-air mixture and synthetic air. The total flow through the measuring chamber during the experiments was 100 ml/min. For research of the influence of the ethanol vapors on the conductivity of the sensor, the measuring chamber was blown by a flow of the synthetic air throughout 40 min, the ethanol vapors were let in during 10 min, and then the chamber was blown by a flow of air during 60 min.

Results and their discussion

Illumination of the active layer of the sensor in a dry air leads to a reversible increase of the conductivity (fig. 1, *a*), which testifies to the absence of a photodegradation of the electrophysical characteristics of that layer. The relative standard deviation of the base level of conductivity was 10 %, and that of the stationary level of conductivity under illumination — 13 %. Apparently, the increase of the conductivity of the tin dioxide films was connected with the photoexcitation of the electrons either from the deep levels of traps in the volume of the grain material, or from the localized surface acceptor levels induced by the adsorbed particles of oxygen.

Increase of the light exposure leads to a higher photoconductivity of the thin films of tin dioxide (fig. 1, *b*) due to increase of the speed of generation of the non-equilibrium charge carriers in the grain volume. For estimation of the influence of the light exposure on the photoconductivity of the thin films of SnO_2 the multiplication factor of the rate of change of conductivity S_{ph} was determined during illumination of the samples (response):

$$S_{ph} = \frac{G_{on}}{G_{off}}, \quad (1)$$

where G_{on} and G_{off} — the stationary value of the sample conductivity with illumination and without illumination, accordingly.

The dependence of the multiplication factor of the change of conductivity on the light exposure had a sub-linear character $S_{ph} \sim 1 + AI^n$, where I — illumination; $n < 1$ — degree index; A — constant (fig. 2, *a*).

Fig. 2, *b* presents the dependences of the times of response and attenuation of the photoconductivity of the thin film of tin dioxide on the light exposure. With increase of a light flow the response time decreases, while the recovery time practically does not change.

In case of a poor illumination of the material of n -type, containing deep acceptor centers (traps), the dynamics of the response of the photoconductivity can be approximated by the following correlation:

$$\Delta G = \Delta G_0(1 - e^{-t/\tau_{res}}), \quad (2)$$

where $\Delta G = (G - G_{off})$ — the photoconductivity of the film of tin dioxide; G — the conductivity, when the sample is illuminated; ΔG_0 — the stationary photoconductivity; t — the time of illumination; τ_{res} — the response time.

If illumination is turned out, the photoconductivity of the sample is restored according to the following law:

$$\Delta G = \Delta G_0 e^{-t/\tau_{rec}}, \quad (3)$$

where τ_{rec} — time of recovery of the conductivity, connected with the response time by the following correlation:

$$\frac{1}{\tau_{rec}} = \frac{1}{\tau_{res}} + \sigma_{ph} I, \quad (4)$$

where σ_{ph} — photoionization section of the electron from a deep acceptor level; I — light flow.

Analysis of the dependences of the times of response and the photoconductivity attenuation according to the correlation (4) allowed us to determine the section of the photoionization of the deep acceptor levels on the surface of the tin dioxide, which was $\sigma_{ph} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Presence of the ethanol vapors in the atmosphere leads to an increase of the conductivity of the thin film of tin dioxide (fig. 3, *a*). Apparently, this is caused by appearance on the surface of an active layer of the donor centers induced by the adsorbed particles of ethanol. During illumination of the active layer of the sensor, letting in of a gas sample also increases its conductivity (fig. 3, *b*), at that, the stationary level of the conductivity of the film of tin oxide in the gas sample does not change. This can be connected with a stabilization of the level of Fermi near the surface donor levels [2].

For estimation of the influence of the content of the ethanol vapors in the gas sample the gas sensitivity S was defined as a relative change of the conductivity of the active layer of the sensor control in the presence of the gas sample:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0},$$

where G and G_0 — conductivity in the gas sample and in the atmosphere of the synthetic air, accordingly.

With an increase of illumination the gas sensitivity of the thin films of tin dioxide decreased (fig. 4, *a*) because of increase of the base level of the conductivity in the atmosphere of the synthetic air under illumination (see fig. 2, *a*). Fig. 4, *b* presents the dependence of the time of recovery of the conductivity after letting in of the gas sample on illumination. It is obvious that illumination of the active layer of the sensor leads to reduction of the time of recovery of the conductivity after

letting in of the gas sample, and with an increase of illumination the recovery time decreases.

During an exposition in the gas sample of the active layer of the sensor in the conditions of illumination the concentration of the electrons in the zone of conductivity is higher than the concentration in the absence of illumination, because of the photoexcitation of the charge carriers from the localized levels. After the termination of letting in of the gas sample the speed of relaxation of the conductivity of the active layer is determined by the rate of the ionized localized donor levels of ethanol, which is proportional to the concentration of the free charge carriers in the volume of the film grain. Therefore, during illumination the time of recovery of the conductivity of the sensor after letting in of the gas sample decreases.

Fig. 5 presents the concentration dependences of the gas sensitivity of the thin films of tin dioxide in the absence of illumination and in the presence of illumination of the active layer. With an increase of the concentration of the ethanol vapors the gas sensitivity of the sensor on the basis of thin films of tin dioxide increases monotonously, both in the absence of illumination, and in the presence of illumination of the active layer of the sensor. In the field of concentrations up to 40 % from the saturated vapors of ethanol in the air, the gas sensitivity of the thin films of tin dioxide do not depend much on the concentration of ethanol, and at concentrations over 60 % a superlinear growth of the gas sensitivity is observed.

Illumination of the active layer of the sensor reduces the gas sensitivity of the sensor to the ethanol vapors. Since the gas sensitivity of the sensor is an important instrument characteristic, for preservation of a high level of the gas sensitivity of the sensors and reduction of the time for recovery after letting in of the ethanol vapors it is necessary to illuminate the active layer of the sensor after cessation of the influence of the gas sample.

Conclusion

The work presents the results of the research of the influence of illumination on the conductivity of the thin films of tin dioxide and the gas sensitivity of the sensors on their basis to the ethanol vapors at a room temperature. At a room temperature an exposition of the thin films of tin dioxide in the atmosphere of ethanol vapors leads to an increase of their conductivity. The gas sensitive films of tin dioxide in the atmosphere of the synthetic air are photosensitive to the radiation in the range of the wavelengths of 397...409 nm, at that, the dependence of the photoconductivity on illumination has a sublinear character. Illumination of the films leads to a reduction of their gas sensitivity to the ethanol vapors at a room temperature and of the time of recovery of their conductivity after the influence of the gas sample. The time of recovery of the signal of a sensor with the active layer on the basis of a film of tin dioxide after letting in of the ethanol vapors can be reduced due to illumination of the active layer of the sensor after termination of the influence of the gas sample.

The work was done with the financial support of Michael Lomonosov Joint Program of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation and German Service of Academic Exchanges within the framework of grant № 16.708.2016/DAAD (number 91604516), RFFI within the framework of projects № 16-38-00633 mol_a, № 16-07-00821 and with support of the Grant Council of the President of the Russian Federation (CP-677.2015.4).

References

1. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A., Kucherenko N., Yakusheva O., Kisin V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 , *Sensors and Actuators B*, 2009, vol. 137, pp. 456–461.
2. Kisin V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A., Simakov V. V. Effect of oxygen adsorption on the conductivity of thin SnO_2 films, *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 3, pp. 308–311.

3. Simakov V. V., Yakusheva O. V., Grebennikov A. I., Kisin V. V. Vliyanie temperatury na vol't-ampernye karakteristiki tonkoplenochnykh gazochuvstvitel'nykh struktur, *Pis'ma v GTF*, 2006, vol. 32, no. 2, pp. 1–7 (in Russian).
4. Russkih D. V., Rembeza S. I. Relaksatsiya opticheski stimulirovannogo elektrosoprotivleniya tonkih plenok SnO_2 , *FTP*, 2009, vol. 43, no. 6, pp. 811–815 (in Russian).
5. Simakov V. V., Sinev I. V., Smirnov A. V., Sjakina S. D., Grebennikov A. I., Kisin V. V. Formirovanie plenok dioksida olova s vertikal'no orientirovannymi nanoporami, *Nanotekhnika*, 2011, no. 3, pp. 45–46 (in Russian).
6. Kisin V. V., Voroshilov S. A., Sysoev V. V., Simakov V. V. Modelirovanie processa nizkotemperaturnogo poluchenija gazochuvstvitel'nykh plenok oksida olova, *GTF*, 1999, vol. 69, no. 4, pp. 112–113 (in Russian).
7. Simakov V. V., Nikitina L. V., Sinev I. V. Apparato-programmnyj kompleks mnogoparametricheskogo raspoznavanija mnogokomponentnykh gazovykh smesey na osnove mul'tisensornykh mikrosistem, *BHG*, 2010, vol. 17, pp. 125–127 (in Russian).

УДК 621.386

DOI: 10.17587/nmst.19.40-44

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

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ПЛЕНОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ЗАДАНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Поступила в редакцию 13.07.2016

Рассмотрены вопросы технологии получения пленок халькогенидов элементов первой группы с воспроизводимыми параметрами исходного материала на пленке при формировании структур пленочных элементов. Проведен анализ методов получения тонких пленок халькогенидов элементов первой группы. Показано, что правильный выбор метода и режима нанесения тонких пленок соединений позволяет сформировать пленки исходного состава с соответствующими свойствами, получение пленок халькогенидов элементов первой группы заданного состава находится в прямой зависимости от пересыщения пара конденсируемого вещества. Показана возможность получения защитных покрытий на поверхности пленок, устойчивых к внешним воздействующим факторам и хорошо предохраняющие пленочные элементы от изменений параметров. Проведен анализ состава тонких пленок соединений халькогенидов элементов первой группы методом электронной оже-спектроскопии.

Ключевые слова: метод, пленка, свойство, состав, структура, процесс, технология, испарение, параметр, компонент, анализ, подложка

Введение

Создания современных микроэлектронных приборов в значительной степени определяется технологией формирования структур с заданными свойствами и параметрами.

В ходе создания микроэлектронных приборных структур необходимо совершенствование и оптимизация свойств материалов, получение тонких пленок на их основе с заданными свойствами, выбор и совершенствование технологии их производства [1, 2]. Среди них особое место занимают соединения халькогенидов элементов первой группы. На основе халькогенидов элементов первой группы возможно создание преобразователей измерительных устройств, обеспечивающих необходимую чувствительность и точность.

Технология создания микроэлектронных приборов объединяет производственные операции об-

рабатывающей группы, которые являются основой для формирования их структур [3].

Структура представляет собой упорядоченную совокупность слоев, нанесенных на подложку. Качество проведения процессов формирования структур в значительной степени определяет качество изделий в целом. Несовершенство этих процессов вызывает отклонения действительных значений параметров приборов от номинальных.

Формирование структур элементов пленочных преобразователей с заданными свойствами и параметрами

При создании микроэлектронных приборных структур важной задачей является разработка технологии получения пленок, позволяющая воспроизводить параметры исходного материала на пленке. Получение воспроизводимых пленок халько-

генидов элементов первой группы обеспечивает возможность формирования структур элементов пленочных преобразователей с заданными свойствами и параметрами, позволяет расширить область их применения и повысить функциональные возможности преобразователей на их основе. Это обеспечивается решением следующих задач:

- анализ материалов и технологических особенностей создания пленочных преобразователей;
- выбор материалов и разработка технологических основ получения халькогенидов элементов первой группы заданного состава;
- разработка методов совершенствования материалов на основе халькогенидов элементов первой группы для пленочных преобразователей;
- определение технологических режимов воспроизводимого получения пленок халькогенидов элементов первой группы;
- исследование путей повышения и обеспечения качества и надежности преобразователей и технологии их производства;
- обеспечение точности технологии при производстве пленочных преобразователей.

Решение этих задач основано на взаимосвязи физических, технологических и эксплуатационных параметров приборов и особенности технологии производства. Их реализация позволит улучшить функциональные и эксплуатационные характеристики изделий, эффективность их применения.

Трудности получения пленок соединений заданного состава связаны с тем, что при испарении происходит разделение соединения на отдельные компоненты, испаряющиеся с различными скоростями. Поэтому вопросам сохранения и контроля состава тонких пленок соединений халькогенидов элементов первой группы необходимо уделять достаточное внимание [4, 5].

В технологии микроэлектроники для получения тонких пленок применяют различные методы [6, 7]. Правильный выбор метода и режима нанесения тонких пленок соединений позволяет сформировать пленки исходного состава с соответствующими свойствами. При термическом вакуумном испарении возможно получение пленок с минимальными загрязнениями, но при этом имеет место изменение процентного соотношения составляющих при испарении веществ соединения, высокая инерционность процесса, сравнительно невысокая адгезия пленки к материалу подложки и недостаточная стабильность пленок.

При испарении компонентов из двух независимых источников возникает необходимость регулирования интенсивности испарения компонентов для получения заданного соединения на подложке, а также контроля скоростей конденсации компонентов пленки и поддержания их в точном соотношении. При испарении методом вспышки возникает необходимость точного контроля температуры подложки.

При вакуумном распылении полученные пленки обладают лучшими адгезионными свойствами, но возникает сложность контроля процессов распыления и управления ими и имеет место низкая скорость роста пленок.

Проведенные исследования и анализ показывают, что для снижения концентрации примесей и взаимодействия материала испаряемого вещества с атмосферой остаточных газов в процессе формирования пленок, получаемых испарением в вакууме, необходимо увеличить скорость конденсации. Возможность получения пленок халькогенидов элементов первой группы заданного состава находится в прямой зависимости от пересыщения пара конденсируемого вещества. Для получения тонких пленок халькогенидов элементов первой группы исходного состава необходимо использовать методы, характеризующиеся высокими пересыщениями (методы мгновенного испарения и импульсного напыления). Пленки халькогенидов элементов первой группы исходного состава могут быть получены путем мгновенного и полного испарения порции материала. Для этого навески исследуемого вещества нагревают примерно на 30 °С выше их температуры плавления. Испарение осуществляется в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па).

При создании пленочных преобразователей на поверхность пленок халькогенидов элементов первой группы наносится защитное покрытие. Для тонкопленочных защитных покрытий, наносимых путем испарения в вакууме, используются материалы, которые испаряются в вакууме без разложения и образуют на подложке механически прочные пленки, устойчивые к внешним воздействующим факторам. В качестве защитных пленок применяются пленки монооксида кремния (SiO), нанесенные в высоком вакууме путем испарения. Пленки SiO, осажденные в вакууме, обладают хорошими адгезионными свойствами, достаточной механической прочностью и хорошо предохраняют элементы пленочных преобразователей от изменений параметров.

Анализ состава тонких пленок соединений

Получение объективной информации непосредственно от поверхности толщиной в несколько атомных слоев позволяет, в частности, обоснованно решать вопросы, связанные с совершенствованием существующих и разработкой новых технологий создания изделий электронной техники.

Тонкие пленки соединений халькогенидов элементов первой группы должны обладать однородностью состава и совершенством структуры. В частности, для получения заданных параметров и свойств состав тонких пленок соединений халькогенидов элементов первой группы должен соответствовать заданному составу.

Анализ состава тонких пленок соединений халькогенидов элементов первой группы можно проводить методом электронной оже-спектроско-

пии (ЭОС) [8]. При этом анализируется распределение по энергиям вторичных электронов, возникающих при взаимодействии первичного электронного пучка (несколько кэВ) с поверхностным слоем пленки. Возбуждение оже-переходов в атомах приповерхностного слоя обуславливает появление пиков в энергетическом распределении, причем, чем ниже энергия оже-перехода, тем с меньшей глубины выходят оже-электроны. Обычно эта глубина составляет 1...2 монослоя. Чувствительность электронной оже-спектроскопии при анализе поверхности достигает 10^{-2} монослоя.

Образцы подложек с нанесенными пленками исследуются на оже-спектрометре, снабженном двухкаскадным анализатором типа цилиндрического зеркала и устройством для послойного травления ионами аргона. Предел измерения концентрации компонентов составляет от 0,01 до 0,1 %.

Для проведения ЭОС-анализа в системе создается ультравысокий вакуум — $2,5 \cdot 10^{-7}$ Па. Условия регистрации спектров составляют: ток первичных электронов — $2 \cdot 10^{-5}$ А, амплитуда модуляции — 5 В, ускоряющее напряжение первичных электронов — 3 кэВ. При таком режиме записи пучок электронов не оказывает деградирующего действия на состав анализируемой пленки.

По положению пика оже-электронов на распределении энергии вторичных электронов идентифицируют элемент, а по интенсивности пика — концентрацию анализируемых атомов. Относительные значения концентрации анализируемых элементов на разных глубинах приповерхностной области пленки получают, оценивая отношения интенсивностей низкоэнергетических и высокоэнергетических линий оже-электронов атомов этих элементов.

Заключение

Получение воспроизводимых пленок халькогенидов элементов первой группы обеспечивает возможность формирования структур элементов пле-

ночных преобразователей с заданными параметрами. Для получения тонких пленок халькогенидов элементов первой группы заданного состава применяются методы, характеризующиеся высокими пересыщениями (методы мгновенного испарения и импульсного напыления). На поверхность пленок наносится защитное покрытие, устойчивое к внешним воздействующим факторам и хорошо предохраняющее пленочные элементы от изменений параметров. Анализ состава тонких пленок соединений халькогенидов элементов первой группы проводят методом электронной оже-спектроскопии, анализируя распределения по энергиям вторичных электронов, возникающих при взаимодействии первичного электронного пучка с поверхностным слоем пленки. Выбор материалов для элементов пленочных преобразователей осуществляют с учетом их свойств, технологии нанесения пленки, позволяющей воспроизводить эти свойства на пленке.

Список литературы

1. **Мустафаев М. Г.** Некоторые проблемы при создании микроразнообразных приборных структур. // Современные проблемы радиоэлектроники: сборник научных трудов. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. С. 263—267.
2. **Мустафаев М. Г.** Системный подход к обеспечению качества изделий // Автоматизация и современные технологии, 2007. № 1. С. 43—45.
3. **Ефимов И. Е., Горбунов Ю. И., Козырь И. Я.** Микроэлектроника. Физические и технологические особенности, надежность. М.: Высшая школа, 1987. 416 с.
4. **Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г.** Технологические особенности при создании пленочных преобразователей // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2015. Т. 15, № 4. С. 213—215.
5. **Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г.** Технологические подходы при создании, эксплуатации и применении пленочных преобразователей // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14, № 4. С. 88—89.
6. **Данилин Б. С.** Вакуумное нанесение тонких пленок. М.: Энергия, 1967. 312 с.
7. **Берри Р., Холл П., Гаррис М.** Тонкопленочная технология. М.: Энергия, 1972. 336 с.
8. **Фельдман Л., Майер Д.** Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 342 с.

G. A. Mustafayev, Professor, **D. G. Mustafayeva**, Associate Professor, dzhamilya79@yandex.ru, **M. G. Mustafayev**, Ph. D., Assistant, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz

Corresponding autor:

Mustafayeva Dzhamilya, Associate Professor, e-mail: dzhamilya79@yandex.ru, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz, 362021, Russian Federation

Formation of Structures of Film Converters with the Set-up Parameters

Received on July 13, 2016

Accepted on July 29, 2016

The topics discussed in the article are the technologies for obtaining of films from chalcogenide elements of the first group with the reproducible parameters of the initial material on the film during formation of the structures of the film elements. Analysis was done of the methods for obtaining of thin films of chalcogenides of the first group elements. It was demonstrated that the right choice of the method and the mode of deposition of the thin films of the compounds made it possible to form the initial composition of the film with the appropriate properties, while obtaining of the films of chalcogenides of the first group elements of a set-up composition was in direct proportion to the oversaturation of the vapor of the condensed matter. A possibility was demonstrated for obtaining of the protective coatings on the surface of the films, which were resistant to the external factors and protected well the film elements from the parameters' change. An analysis was done of the composition of the thin films of the chalcogenide compounds of elements of the first group by the method of Auger-electron spectroscopy.

For citation:

Mustafayev G. A., Mustafayeva D. G., Mustafayev M. G. Formation of Structures of Film Converters with the Set-up Parameters, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 40—41.

DOI: 10.17587/nmst/19.40-44

Introduction

Development of microelectronic devices is to a great degree determined by the technology of formation of structures with the preset properties and parameters.

Development of the microelectronic instruments demands improvement of the structures and optimization of the properties of materials, obtaining of thin films on their basis with the preset properties, selection and improvement of the production technologies [1, 2]. A special place is occupied by the compounds of chalcogenide elements of the first group. On their basis it is possible to create converters for the measuring devices, which ensure the necessary sensitivity and accuracy.

The technology for creation of the microelectronic devices integrates the industrial operations of the processing group, which provide a basis for formation of their structures [3].

The structure is an ordered set of the layers deposited on a substrate. The quality of formation of the structures mainly determines the quality of the products in general. Their drawbacks cause deviations in the actual parameters of the devices from the nominal ones.

Formation of the structures of elements of the film converters with the preset properties and parameters

During creation of the microelectronic instrument structures an important task is development of a technology for obtaining of the films, allowing us to reproduce the parameters of the initial material on a film. Obtaining of reproducible films of chalcogenide elements of the first group provides a possibility for formation of the structures of elements of the film converters with the preset properties and parameters, allowing us to expand the sphere of application and to raise the functionality of the converters on their basis. This can be achieved by solving of the following tasks:

- analysis of the materials and the specific features of creation of the film converters;
- selection of materials and development of the technological foundations for obtaining of chalcogenide elements of the first group of the preset composition;
- development of methods for improvement of the materials on the basis of the chalcogenide elements of the first group for the film converters;
- determination of the technological modes for reproducible reception of the films of chalcogenide elements of the first group;

— research of the ways to improve and ensure the quality and reliability of the converters, and technologies for their manufacture;

— guaranteeing of precision of technology for production of the film converters.

Solution to these tasks is based on interrelation of the physical, technological and operational parameters of the devices and specific features of the production technologies. Their realization will allow us to improve the functional and operational characteristics of the products, and efficiency of their application.

The difficulties with obtaining of the films of the compounds of a preset composition are connected with the fact that during evaporation a compound is divided into components evaporating with various speeds. Therefore, the questions of preservation and control of the composition of the thin films of the chalcogenide elements of the first group require adequate attention [4, 5].

The microelectronic technologies for obtaining of thin films apply various methods [6, 7]. A correct choice of the method and mode allow us to form films of the initial composition with the corresponding properties. A thermal vacuum evaporation allows obtaining of the films with the minimal possible impurities, but, at that, during evaporation of the compounds' substances the percentage correlation of the components changes, the inertia of the process is high, the adhesion of a film to the substrate material is rather low and the stability of the films is insufficient.

During evaporation of the components from two independent sources a necessity appears to control the intensity of evaporation of the components for reception of the preset compound on a substrate, and the speeds of condensation of the film's components and preservation of their exact correlation. During evaporation by the flash method there is a necessity for a precise control of the temperature of the substrate.

A vacuum film scattering ensures better adhesive properties, but there is a problem of control of the scattering, besides, the growth rate of the films is low.

Researches and analysis show, that in order to decrease the concentration of the impurities and interaction of the material of the evaporated substance with the atmosphere of the residual gases during formation of the films received by evaporation in vacuum, it is necessary to increase the speed of the condensation. Possibility of obtaining of films of the chalcogenide elements of the first group of the preset composition depends directly on the oversaturation of the vapor of the

condensed substance. For reception of thin films of such chalcogenides of the initial composition it is necessary to use the methods characterized by high oversaturations (instant evaporation and pulse deposition). The films of the chalcogenide elements of the first group of the initial composition can be received by an instant and complete evaporation of a portion of the material. For this purpose portions of the investigated substance are heated up to approximately 30 °C above the temperature of their fusion. Evaporation is carried out in vacuum ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa).

During creation of the film converters the surface of such films is covered by a protective coating. For the thin-film coatings deposited by evaporation in vacuum, the materials are used, which evaporate in vacuum without a decomposition and form on a substrate mechanically strong films, resistant to the external influencing factors. For protective purposes the silicon monoxide (SiO) films are used, deposited in high vacuum by evaporation. Films of SiO deposited in vacuum have good adhesive properties, sufficient mechanical durability and protect well the elements of the film converters from changes of the parameters.

Analysis of composition of the thin films of the compounds

Reception of objective information from a surface with thickness of several atomic layers allows us, in particular, to solve the questions connected with improvement of the existing and development of new technologies for manufacture of electronic products.

Thin films of the chalcogenide compounds of the elements of the first group should possess uniformity of their composition and a perfect structure. In particular, for obtaining of the preset parameters and properties the composition of such thin films should correspond to the preset composition.

Analysis of the composition of the thin films of the compounds of the chalcogenide elements of the first group can be done by means of Auger-electron spectroscopy (AES) [8]. At that, the distribution by energies of the secondary electrons arising in interaction of the primary electronic beam (several keV) with the surface film layer is analyzed. Excitation of the Auger-transitions in the atoms of the near-surface layer causes occurrence of peaks in the energy distribution, and, the lower is the energy of an Auger-transition, the less is the depth, from which Auger-electrons come. Usually this depth is 1...2 monolayers. During the surface analysis sensitivity of the Auger-electron spectroscopy reaches 10^{-2} monolayers.

Samples of substrates with the deposited films are investigated on an Auger-spectrometer with a two-cascade analyzer of a cylindrical mirror type and a device for level-by-level etching by argon ions. The limit of measurement of the concentration of components is from 0,01 up to 0,1 %.

For AES analysis the ultrahigh vacuum — $2,5 \cdot 10^{-7}$ Pa is created in the system. Conditions for spectra recording: current of the primary electrons — $2 \cdot 10^{-5}$ A, amplitude of modulation — 5 V, accelerating voltage of the primary electrons — 3 keV. At such a mode of recording a beam of electrons has no degraded influence on the composition of the analyzed film.

By the peak position of the Auger-electrons on the energy distribution of the secondary electrons an element is identified, and by the peak intensity — the concentration of the analyzed atoms. The relative concentrations of the analyzed elements at different depths of the near-surface area of a film are received by estimating the intensity relations of the low-energy and high-energy lines of the Auger-electrons of the atoms of those elements.

Conclusion

Reception of the reproducible films of the chalcogenide elements of the first group makes possible formation of the structures of elements of the film converters with the preset parameters. The methods applied for obtaining of the thin films of such elements of the preset composition are characterized by high oversaturation (instant evaporation and pulse deposition). The surface of the films is covered with a coating resistant to the external influences and protecting the film elements well from changes of the parameters. Analysis of the composition of the thin films of the compounds of the chalcogenide elements of the first group is done by means of Auger-electron spectroscopy, analyzing the distributions by energies of the secondary electrons, arising during interaction of the primary electron beam with the film's near-surface layer. Selection of the materials for the elements of the film converters is carried out with account of the properties, technology of deposition of the film, allowing us to reproduce these properties on a film.

References

1. **Mustafaev M. G.** Nekotorye problemy pri sozdanii mikroelektronnyh priborov i struktur, *Sovremennyye problemy radioelektroniki: sbornik nauchnykh trudov*, Krasnojarsk: IPK SFU, 2009, pp. 263—266 (in Russian).
2. **Mustafaev M. G.** Sistemnyj podhod k obespecheniju kachestva izdelij, *Avtomatizacija i sovremennyye tehnologii*, 2007, no. 1, pp. 43—45 (in Russian).
3. **Efimov I. E., Gorbunov Ju. I., Kozyr' I. Ja.** *Mikroelektronika. Fizicheskie i tehnologicheskie osobennosti, nadezhnost'*, Moscow, Vysshaja shkola, 1987, 416 p. (in Russian).
4. **Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Tehnologicheskie osobennosti pri sozdanii plenochnyh preobrazovatelej, *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroenija*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 213—215 (in Russian).
5. **Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Tehnologicheskie podhody pri sozdanii, jekspluatacii i primenenii plenochnyh preobrazovatelej, *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroenija*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 88—89 (in Russian).
6. **Danilin B. S.** *Vakuumnoe nanesenie tonkih plenok*, Moscow: Jenergija, 1967, 312 p. (in Russian).
7. **Berri R., Holl P., Garriss M.** *Tonkoplennaja tehnologija*, Moscow, Jenergija, 1972, 336 p. (in Russian).
8. **Fel'dman L., Majer D.** *Osnovy analiza poverhnosti i tonkih plenok*. Per. s angl. Moscow, Mir, 1989, 342 p. (in Russian).

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК 537.533.9, 537.533.7, 537.58

DOI: 10.17587/nmst.19.45-52

С. В. Лобанов, аспирант, науч. сотр., e-mail: ggle.org@gmail.com,
И. А. Федоров, аспирант, науч. сотр., e-mail: fia0228@gmail.com, **Е. П. Шешин**, д-р физ.-мат. наук, проф., зам. зав. каф., e-mail: sheshin.ep@mipt.ru
Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный,
И. Г. Григорьева, канд. хим. наук, ген. директор, e-mail: inna.grigorieva@atomgraph.ru
А. А. Антонов, канд. техн. наук, гл. инженер, e-mail: antonova@atomgraph.ru,
ООО "Атомграф АГ", г. Москва

РАЗРАБОТКА АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ ПИРОГРАФИТА С ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ

Поступила в редакцию 05.07.2016

Интерес к эмиттерам из углерода связан с их низкой стоимостью, возможностью получения более низкой работы выхода по сравнению с другими материалами и химической инертностью графитоподобных материалов. В данной работе описываются технология изготовления композитного катода, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение, и последующее исследование таких катодов в режиме термоавтоэлектронной эмиссии в температурном диапазоне 0...1100 °С с анодными напряжениями в диапазоне 1...5 кВ. Как оказалось, катод, изготовленный прессованием из смеси термообработанного пирографита и тройного карбоната, после термополевого активирования и работы может быть вынесен на воздух. Проведены анализы зависимостей эмиссионных характеристик от способа подготовки эмиссионной поверхности, давления прессования и степени энергетической обработки. Развитие методики изготовления катодов из пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca) CO₃, позволило получить морфологию поверхности, близкую к оптимальной, а также были выбраны наилучшие методы обработки поверхности катода.

Ключевые слова: вакуумная электроника, нанографитные материалы, автоэлектронная эмиссия, термоэлектронная эмиссия, композиционный катод, ионное травление

Введение

Интерес к эмиттерам из углерода и различным углеродным материалам [1] с графитоподобным типом межатомных связей (интеркалированный графит, углеродные волокна, стеклообразный графит) связан с их низкой стоимостью, возможностью получения более низкой работы выхода по сравнению с другими материалами, а также химической инертностью графитоподобных материалов. Последнее имеет особую важность в связи с тем, что в процессе эмиссии электронов поверхность автоэлектронного эмиттера подвергается воздействию ионов, образующихся при ионизации атомов остаточного газа в сильном электрическом поле.

Исследования этих материалов играют важную роль для вакуумной электроники ввиду потенци-

ально низкой работы выхода нанографитных материалов в сравнении с другими популярными сегодня материалами для катодов. Важным преимуществом катодов из наноструктурированных материалов на основе графита также является возможность их экспонирования на атмосферу в течение длительного времени [2]. Традиционные оксидные катоды, прошедшие стадию активирования, на воздухе необратимо теряют свои эмиссионные свойства из-за гидролиза. В отличие от них катод, изготовленный прессованием из смеси термообработанного пирографита и тройного карбоната, после термополевого активирования может быть вынесен на воздух.

Устойчивость к воздействию атмосферы и сравнительно высокая плотность эмиссионного тока дает возможность рассматривать катоды из

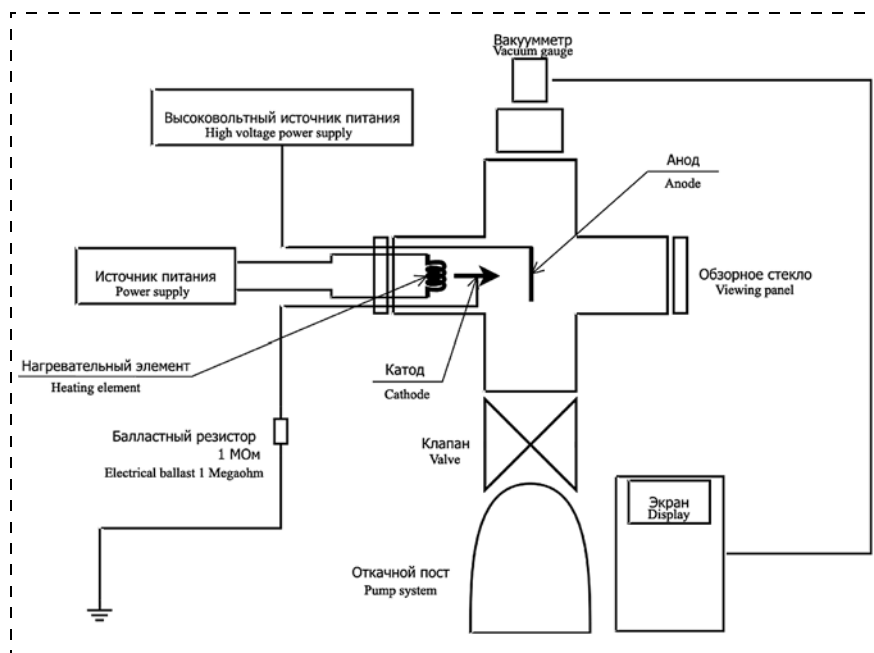


Рис. 1. Схема установки для исследования вольт-амперных характеристик катодов
Fig. 1. Circuit of an installation for research of VAC of cathodes

предложенного материала как альтернативу катодам из монокристалла гексаборида лантана, применяемым в установках электронной литографии. Дополнительным существенным преимуществом композиционных катодов является низкая рабочая температура (1120...1170 К по сравнению с 1770...1820 К для гексаборита лантана), простота изготовления.

В данной работе опробован метод создания композитного материала [3] и изготовления катодов методом прессования на ручном прессе с контролируемым усилием.

Материал изготавливался с помощью совместного измельчения порошка тройного карбоната бария, стронция, кальция и термообработанного пирографита методом механической активации в условиях быстроударного измельчения на дисках, вращающихся со скоростью 150...300 с⁻¹. При совместном быстроударном измельчении порошка термообработанного пирографита и тройного карбоната бария, стронция, кальция образуются частицы, имеющие структуру слоистой композиции графита и тройного карбоната [4]. В процессе прессования слоистая композиция графита и тройного карбоната стронция, бария, кальция образуется во всем объеме заготовки катода, причем слои располагаются ориентировочно в направлении, перпендикулярном направлению силы давления, а в дефектах межслойных пространств создаются закрытые микрорезервуары, заполненные эмиссионно-активным веществом. При изготовлении катодов методом прессования из композитного материала было показано, что изменение приклады-

ваемого усилия напрямую влияет на морфологию поверхности и устойчивость получаемых образцов. Также на морфологию поверхности оказывала влияние степень измельчения смешиваемых порошков-компонентов.

Для изготовления катодов с оптимальной структурой эксперимент был разделен на две части. Сначала следовало оптимизировать технологию улучшения характеристик отдельно взятого катода (обработка эмиссионной поверхности), а потом нужно было подобрать наиболее подходящие условия прессования и материал порошка для изготовления серии катодов.

Процесс прессования заключался в следующем: в т-образную пресс форму засыпалась смесь из

измельченного тройного карбоната щелочноземельных металлов и пирографита, затем пресс ставился на весы и сверху клался груз необходимой массы, после этого получившийся катод извлекался из пресс-формы.

В первых экспериментах использовались катоды, изготовленные при давлении порядка 25 кг/мм² из порошка с малым размером частиц.

Так как на эмиссионные свойства катодов могут влиять несколько параметров, таких как давление на пресс, размер частиц порошка, форма поверхности катода, то необходимо провести серию экспериментов для определения оптимальных значений этих параметров.

Для контроля качества эмитирующей поверхности катодов использовалась растровая электронная микроскопия.

Методика измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) катодов [5] была следующей (рис. 1): анодно-катодный узел и нагревательный элемент помещали в вакуумную камеру, затем проводили откачку камеры до давления остаточных газов порядка 10⁻⁶ Торр и измеряли ВАХ катода при комнатной температуре, после этого включали нагреватель и, при достижении катодом стабильной температуры в 800 °С, повторно измеряли ВАХ. Расстояние анод — катод было порядка 0,3...0,5 мм.

Анализ зависимости эмиссионных характеристик катода от способа подготовки рабочей поверхности

При прессовании катода формируется высокоанизотропная структура, в которой частицы располагаются перпендикулярно направлению прило-

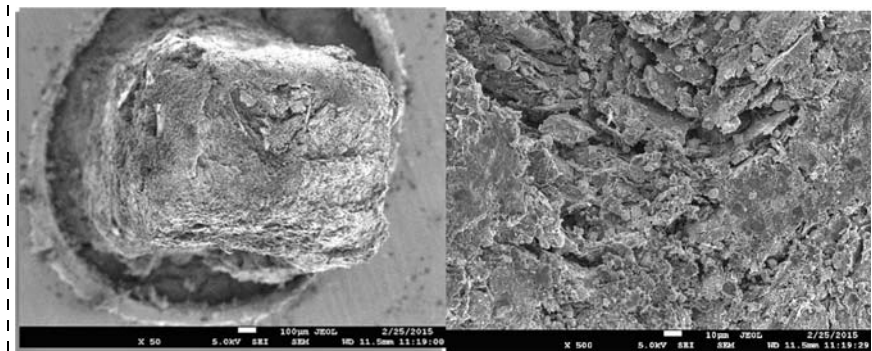


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности катода после механической обработки и ионного травления

Fig. 2. REM images of the surface of the cathode after mechanical processing and ion etching

жения давления. Однако вблизи поверхности происходит "заваливание" частиц, а именно, частицы в тонком приповерхностном слое ориентируются параллельно стенке матрицы, в которой происходит прессование, и перпендикулярно основной структуре катода. Поскольку эмиссия происходит с торцов частиц в структуре катода, то для формирования рабочей поверхности катода необходимо удалить "заваленные" области.

Было исследовано несколько катодов с одинаковым размером частиц и давлением прессования, но с разными способами подготовки рабочей поверхности, в том числе:

- скол лезвием;
- ионное травление;
- скол лезвием с последующим ионным травлением.

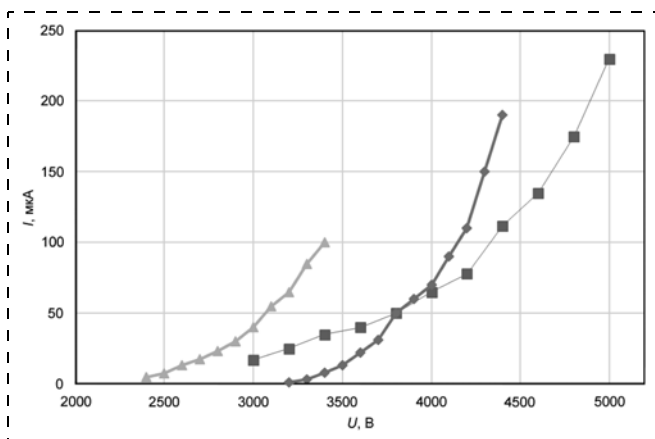


Рис. 3. ВАХ катодов в режиме автоэмиссии при температуре 25 °С. Треугольные точки — обработка поверхности катода с помощью скола лезвием с последующим ионным травлением, ромбовидные точки — скол лезвием, квадратные точки — ионное травление катода

Fig. 3. VAC of the cathodes in the autoemission mode at 25 °C. The triangular points mark processing of the surface of the cathode by means of a cleavage by a blade with the subsequent ion etching, the diamond-shaped points mark a cleavage by a blade, the square points mark ion etching of the cathode

В образцах с поверхностями, полученными ионным травлением без механической обработки, наблюдалось неполное освобождение рабочей поверхности катода от заваленных областей, так как коронный разряд в условиях атмосферы стравливал эти образцы только с граней, а не по всей поверхности. Силы тока травления было недостаточно, чтобы полностью стравить грани катода за приемлемое время. Это связано с тем, что травление катодов происходило в условиях атмосферы и ограничивалось

мощностью блоков питания.

Образцы, в которых заваленный слой был предварительно удален механически (скол лезвием), уже не имели гладкой поверхности, и характеристики этих катодов получались лучше (рис. 2). Автоэмиссия начиналась при напряжении в 3,2 кВ (рис. 3). При нагреве ток возникал при напряжении в 1,8 кВ (рис. 4).

Наилучшие катодные характеристики были получены после скола лезвием с последующим ионным травлением. В отличие от образцов без механической обработки здесь травление происходило по всей поверхности катода за счет образования неровностей после скола лезвием. Автоэмиссия наблюдалась при напряжении в 2,4 кВ, а после нагревания эмиссия происходила уже при 1,6 кВ, и при 2,5 кВ достигался максимальный ток.

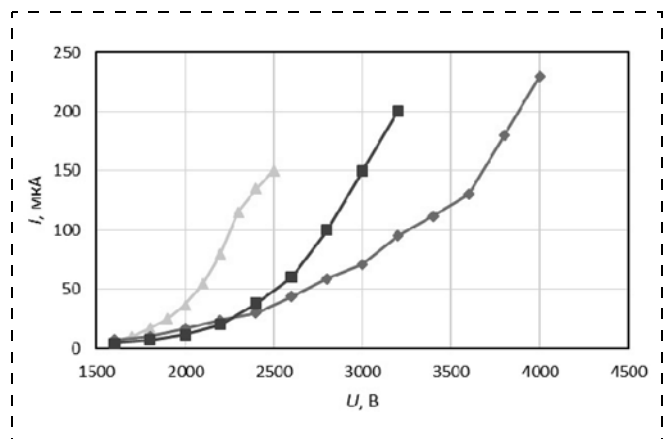


Рис. 4. ВАХ катодов в режиме термоавтоэмиссии при температуре 650 °С. Треугольные точки — обработка поверхности катода с помощью скола лезвием с последующим ионным травлением, ромбовидные точки — скол лезвием, квадратные точки — ионное травление катода

Fig. 4. VAC of the cathodes in the mode of thermal autoemission at 650 °C. The triangular points mark processing of the surface of the cathode by means of a cleavage by a blade with the subsequent ion etching, the diamond-shaped points mark a cleavage by a blade, the square points mark the ion etching of the cathode

Анализ зависимости эмиссионных характеристик катода от давления прессования

Поверхности катодов, изготовленных при различном давлении, были исследованы с помощью РЭМ для определения оптимального давления прессования (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что оптимальная структура достигается при давлении $7...8 \text{ кг/мм}^2$. При более низких давлениях происходит расслоение пирографита, что ведет к повышению хрупкости катода и его разрушению в процессе изготовления. При более высоких давлениях происходит разрушение монослоев пирографита.

На рис. 6 представлена ВАХ катода, изготовленного при давлении 8 кг/мм^2 и исследованного при комнатной температуре. Был сделан срез лезвием торцевой поверхности катода.

Автоэмиссионный ток начинается при напряжении 900 В, что в 1,5 раза ниже, чем у лучших катодов, изготовленных при давлении 25 кг/мм^2 .

Анализ зависимости эмиссионных характеристик катода от степени энергетической обработки исходного материала

Далее исследовались структуры поверхности катодов, изготовленных из интеркалята с различной степенью энергетической обработки (степенью измельчения пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов), но при одинаковом давлении прессования.

На рис. 7 приведены РЭМ-изображения катодов, изготовленных из этих порошков.

Из РЭМ-изображений видно, что порошок № 16 не имеет слоистой структуры, т.е. слои интеркалята были разрушены при прессовании. При более низких давлениях этот порошок не имеет достаточно твердости для проведения исследований. Порошок № 14, который использовался во всех вышеописанных экспериментах, имеет схожую с порошком № 17 структуру. Было решено провести исследование катода на основе порошка № 17.

На рис. 8 представлена ВАХ катода, изготовленного из порошка № 17 при давлении 8 кг/мм^2 . Рабочая поверхность катода была сколота лезвием.

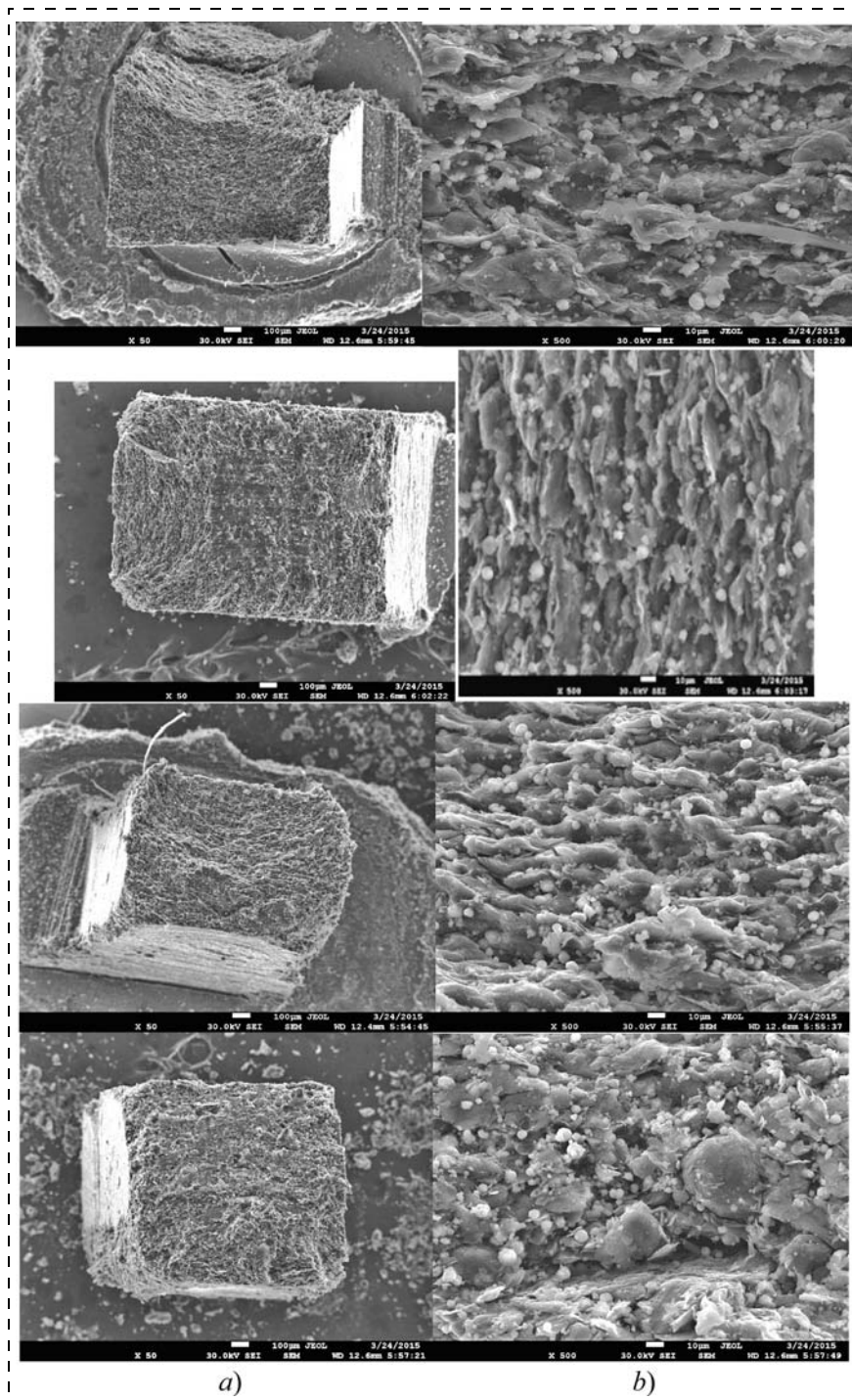


Рис. 5. РЭМ-изображения катодов, изготовленных при различном давлении прессования (сверху вниз): 3 кг/мм^2 , 7 кг/мм^2 , 8 кг/мм^2 , 10 кг/мм^2 : а — увеличение 50х; б — увеличение 500х

Fig. 5. REM images of the cathodes under various pressures of pressing (from top to bottom): 3 kg/mm^2 , 7 kg/mm^2 , 8 kg/mm^2 , 10 kg/mm^2 : а — 50x magnification; б — 500x magnification

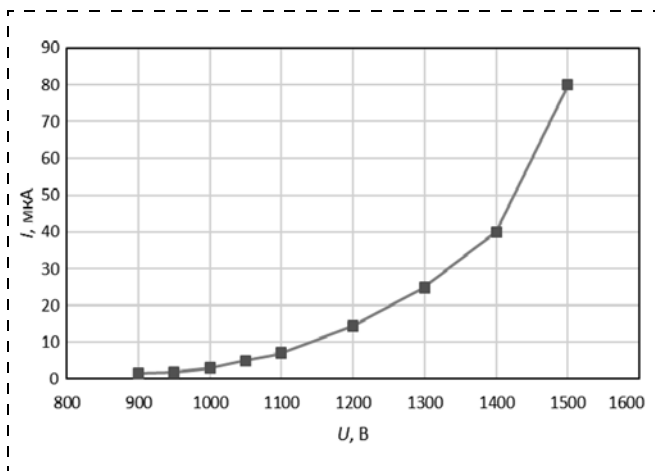


Рис. 6. ВАХ катода при давлении 8 кг/мм² при температуре 25 °С
Fig. 6. VAC of the cathode under pressure of 8 kg/mm² at 25 °C

Исследование поверхности катодов из порошка № 17 при различных давлениях прессования выявило оптимальное значение 8...10 кг/мм².

Для получения максимальной плотности токоотбора (ограничение по максимальному току источников питания) был изготовлен катод из порошка № 17 с массовым отношением пирографита к тройному карбонату щелочноземельных металлов 5:1 при давлении 7 кг/мм² (рис. 9). Для повышения напряженности поля у эмитирующей поверхности был выполнен скол лезвием.

Закключение

Развитие методики изготовления катодов из пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca) CO₃,

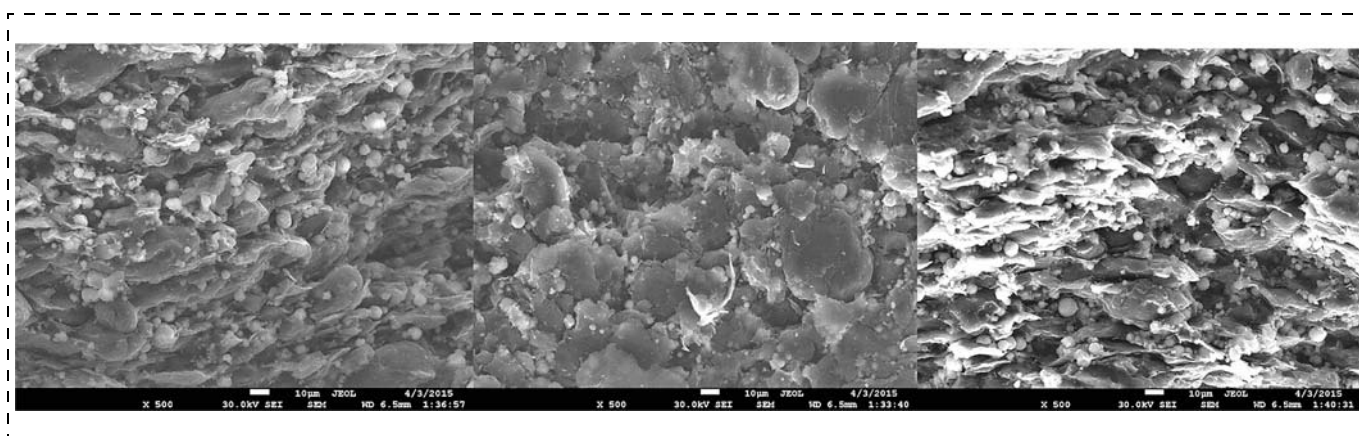


Рис. 7. РЭМ-изображения катодов с разной степенью измельчения, изготовленных из порошков № 14, № 16, № 17
Fig. 7. REM images of the cathodes with different degrees of crushing from powders № 14, № 16, № 17

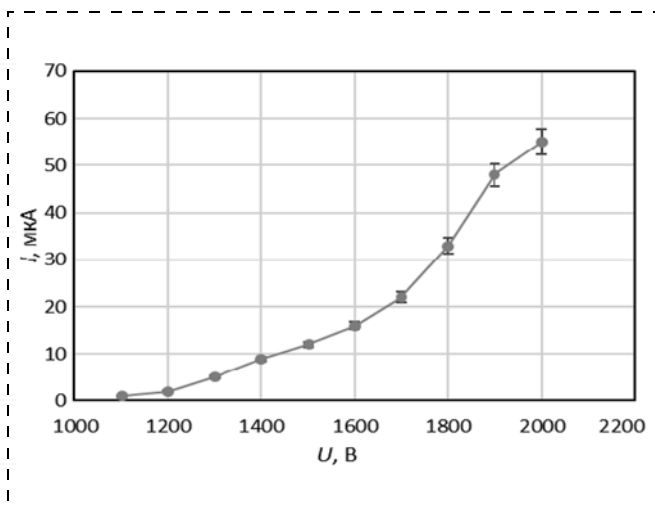


Рис. 8. ВАХ катода, изготовленного из порошка № 17 при давлении 8 кг/мм² при температуре 25 °С
Fig. 8. VAC of the cathode from powder № 17 under pressure of 8 kg/mm² at 25 °C

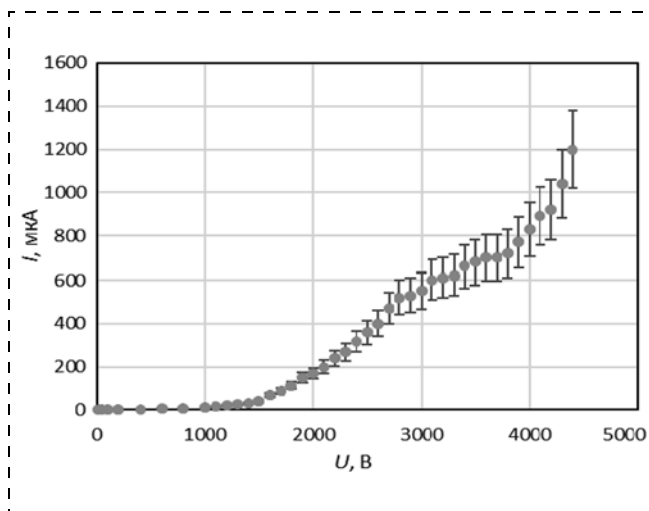


Рис. 9. ВАХ катода, изготовленного из порошка № 17 при давлении 7 кг/мм² в режиме максимального токоотбора
Fig. 9. VAC of the cathode from powder № 17 under pressure of 7 kg/mm² in the mode of the maximal current takeoff

позволило получить морфологию поверхности, близкую к оптимальной, а также были найдены оптимальные методы обработки поверхности катода, которые позволяют значительно уменьшить напряжение, при котором начинается токоотбор, и увеличить значения максимального тока эмиссии.

Последние результаты были достигнуты за счет использования смеси пиррографита и (Ba, Sr, Ca) CO₃ с увеличенным размером частиц. Токоотбор на холодном катоде, начинается при 1 кВ, а на горячем катоде наблюдается термоэмиссионный ток при нулевом напряжении, что подтверждает, что катод находится в режиме термоэмиссии при температуре ~900 °С.

В последних экспериментах была достигнута плотность тока в 0,15 А/см² при достаточно большом расстоянии анод—катод в ~0,8 мм и напряжении на аноде 4400 В.

Список литературы

1. Шешин Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. Долгопрудный: МФТИ, 2001. 126 с.
2. Чупина М. С., Барсов С. В., Лазарев М. Ю., Покровский Н. Н., Антонов А. А., Григорьева И. Г., Харитонов А. В., Шипков Н. Н. и Косатиков В. И. Слоисто-монокристаллический катод и способ его изготовления. Авт. Свид. СССР № 1658756, 1991. 6 с.
3. Григорьева И. Г., Антонов А. А., Шмаков Е. С., Алешкина Н. С., Харитонов А. В., Шипков Н. Н. Особенности измельчения пиррографита в универсальном дезинтеграторе-активаторе // Химия твердого топлива. 1989. № 2. С. 114—119.
4. Herold A. Synthesis of graphite intercalation compounds. // NATO Advanced Science Institutes Series. 1977. Vol. 172. P. 3—45.
5. Егоров Н. В., Шешин Е. П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: учебник. М.: Интеллект, 2011. 704 с.

S. V. Lobanov, Postgraduate, Researcher, ggle.org@gmail.com, I. A. Fedorov, Postgraduate, Researcher, fia0228@gmail.com, E. P. Sheshin, D. Sc., Professor, Deputy Head of the Department of Vacuum Electronics, sheshin.ep@mipt.ru

Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny

I. G. Grigoryeva, Ph. D., Director General, inna.grigorieva@atomgraph.ru,

A. A. Antonov, Ph. D., Chief Engineer, antonova@atomgraph.ru

ATOMGRAF AG Company, Moscow

Corresponding autor:

Fedorov Ivan, Postgraduate, Researcher, e-mail: fia0228@gmail.com, Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701, Russian Federation

Development of the Field Emission Cathodes by Pressing of Pyrolytic Graphite with Triple Carbonate

Received on 05 July, 2016

Accepted on 25 July, 2016

The growing interest to carbon-based emitters is explained by their low costs, possibility of a lower work function in comparison with the other materials, and by the chemical inertness of the graphite-like materials. This work describes a technology for production for a composite cathode, in which graphite and an emission-active material form an intercalated compound, and a subsequent study of such cathodes in the mode of thermionic-field emission in the temperature range of 0—1100 °C and of the anode voltages in 1—5 kV range. It turned out that the cathode manufactured by pressing of a mixture of the thermally processed pyrolytic graphite and triple carbonate after a thermionic-field activation sustained an exposure to the air. Analyses were done of the dependencies of the emission parameters on the methods of the cathode surface treatment, processing pressure and the degree of the power processing. Development of the method for production of the cathodes from the pyrolytic graphite intercalated with triple carbonate of alkaline earth metals (Ba, Sr, Ca) CO₃, allowed to obtain close to the optimal surface morphology and select the best cathode surface processing methods.

Keywords: vacuum electronics, nanostructured graphite materials, field emission, thermionic emission, composite cathode, ion etching

For citation:

Lobanov S. V., Fedorov I. A., Sheshin E. P., Grigoryeva I. G., Antonov A. A. Development of the Field Emission Cathodes by Pressing of Pyrolytic Graphite with Triple Carbonate, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 45—52.

DOI: 10.17587/nmst/19.45-52

The interest to the emitters from carbon and carbon materials [1] with the graphite-like type of interatomic bonds (intercalated graphite, carbon fibers, vitreous

graphite) is connected with their low costs, lower work function in comparison with other materials, and chemical inertness of the graphite-like materials. The

latter is especially important, because in the course of emission of electrons the surface of the autoelectronic emitter is subjected to the influence of the ions formed during the ionization of the atoms of the residual gas in a strong electric field.

Research of the materials plays an important role in the vacuum electronics because of the potentially low work function of the nanographite materials in comparison with the other materials. An important advantage of the cathodes from the nanostructured materials based on graphite is also a possibility of their exposition to the atmosphere for a long time [2]. In the air the traditional oxide cathodes, which passed activation, lose their emission properties irreversibly because of hydrolysis. In contrast to them, the cathode made by pressing from a mixture of the thermally processed pyrographite and triple carbonate after a thermofield activation can be exposed to the air.

Resistance to atmosphere and a relatively high density of the emissive current provide an opportunity to consider the cathodes from the proposed material as an alternative to the cathodes from a monocrystal of lanthanum hexaboride, applied in the installations of electronic lithography. Other advantages of the composite cathodes are a low working temperature (1120...1170 K in comparison with 1770...1820 K for lanthanum hexaboride) and simplicity of manufacturing.

The given work analyzes the results of development of a composite material [3] and of manufacturing of the cathodes by pressing on a manual press with a controllable effort.

The material was made by means of joint crushing of the powders of the triple carbonate of barium, strontium, calcium and thermally processed pyrographite by mechanical activation in the conditions of quick-blow crushing on the disks rotating with the speed of 150...300 s⁻¹. The particles formed as a result of the joint quick-blow powder crushing had the structure of a layered composition of the graphite and triple carbonate [4]. During pressing the layered composition of graphite and triple carbonate of strontium, barium and calcium was formed in the volume of the workpiece of the cathode, at that, the layers were situated in the direction perpendicular to the force of the pressure, while in the defects of the interlaminar spaces closed microtanks were created, filled with an emission-active substance. During manufacturing of the cathodes by pressing from a composite material it was shown, that a change of the force directly influenced the morphology of the surface and resistance of the samples. Also the former was influenced by the degree of crushing of the powders-components.

For manufacturing of the cathodes with the optimal structure the experiment was divided into two parts. First, the technology for improvement of the characteristics of a separately taken cathode (processing of the emission surface) had to be optimized and then it was

necessary to select the most suitable conditions for pressing and a powder material for manufacturing of a series of cathodes.

Pressing was done in the following way: a t-shaped press form was filled with a mixture of crushed triple carbonate of the alkaline-earth metals and pyrographite, then the press was put on scales and the necessary weight was placed on top of it and after that the cathode was taken out of the compression mould.

The cathodes used in the first experiments were made under pressure of about 25 kg/mm² from a powder with small sizes of particles.

Since the emission properties of the cathodes can be influenced by several parameters: pressure upon the press, size of the powder particles, form of the surface of the cathode, it is necessary to undertake a series of experiments for determination of the optimal values of the parameters.

For quality control of the emitting surface of the cathodes the raster electronic microscopy was used.

The technique for measurement of the volt-ampere characteristics (VAC) of the cathodes [5] was the following (fig. 1): the anode-cathode unit and the heating element were placed in a vacuum chamber, then the gases were pumped out the chamber down to the pressure of the residual gases of about 10⁻⁶ Torr and VAC of the cathode was measured at a room temperature, after that the heater was turned on and, after achievement by the cathode of a stable temperature of 800 °C, VAC were measured again. The anode — cathode distance was roughly equal to 0.3...0.5 mm.

Analysis of the dependence of the emission characteristics of the cathode on the method of preparation of the working surface

During cathode pressing a highly anisotropic structure was formed, in which the particles were situated perpendicularly to the applied pressure. However, near the surface the particles were "tumbled", that is, the particles in the thin near-surface layer were oriented in parallel to the matrix wall, in which pressing occurred, and perpendicularly to the basic structure of the cathode. Since the emission occurred from the ends of the particles in the cathode structure, for formation of a working surface it was necessary to remove the "tumbled" areas.

Several cathodes were investigated with the identical sizes of particles and pressure of pressing, but with different methods of preparation of the working surface, including:

- Cleavage done by a blade;
- Ion etching;
- Cleavage done by a blade with a subsequent ion etching.

In the samples with the surfaces obtained by ion etching without mechanical processing the cleaning of the working surface of the cathode of the tumbled areas

was incomplete, because a corona discharge in the atmosphere slackened the samples out only on the facets, but not on all the surface. The force of the etching current was not enough to completely slacken out the cathode facets in acceptable time. That was due to the fact that etching of the cathodes occurred in the atmosphere and was limited by the potential of the power units.

The samples, in which the tumbled layer was preliminary removed mechanically (cleavage done by a blade), already had no smooth surface, and the characteristics of those cathodes turned out to be better (fig. 2). Autoemission began at voltage of 3.2 kV (fig. 3). During heating the current arose at voltage of 1.8 kV (fig. 4).

The best cathode characteristics were received after the cleavage was done by a blade with the subsequent ion etching. In contrast to the samples without mechanical processing, the etching was done on all the surface of the cathode due to formation of roughnesses after the cleavage done by a blade. An autoemission was observed at voltage of 2.4 kV, and after heating the emission occurred already at 1.6 kV, while the maximum current was reached at 2.5 kV.

Analysis of the dependence of the emission characteristics of the cathode on the pressure of pressing

The surfaces of the cathodes made under various pressures were investigated by means of REM for determination of the optimal pressure of pressing (fig. 5). It is visible that the optimal structure was reached at 7...8 kg/mm². At lower pressures there was a stratification of pyrographite, which resulted in an increase of fragility of the cathode and its destruction during manufacturing. At higher pressures the destruction of the monolayers of pyrographite occurred.

Fig. 6 presents VAC of the cathode made under pressure of 8 kg/mm² and investigated at a room temperature. A cut of the end surface of the cathode was done by a blade. The autoemission current began at 900 V, which was 1.5 times lower, than that of the best cathodes made under pressure of 25 kg/mm².

Analysis of the dependence of the emission characteristics of the cathode on the degree of power processing of the initial material

Then the structures were investigated of the surfaces of the cathodes made from intercalants with various degrees of power processing (degree of crushing of pyrographite and triple carbonate of the alkaline-earth metals), but under the same pressure of pressing.

Below REM images are presented of the cathodes made of these powders. From REM images (fig. 7) it is visible, that powder № 16 has no layered structure, i.e. the layers of the intercalant were destroyed during pressing. At a lower pressure this powder has not

enough of hardness for researches. Powder № 14, which was used in all the above described experiments, has a structure similar to that of № 17. It was decided to carry out the research of the cathodes on the basis of powder № 17.

Fig. 8 presents VAC of the cathode from powder № 17 under pressure of 8 kg/mm². The working surface of the cathode was cut off by a blade. Research of the surface of the cathodes from powder № 17 under various pressures of pressing revealed the optimal value of 8...10 kg/mm².

For obtaining of the maximal density of the current takeoff (restriction by the maximal current of the power supplies) a cathode was made of powder № 17 with the mass correlation of pyrographite to triple carbonate of alkaline-earth metals of 5:1 at 7 kg/mm². In order to ensure higher field intensity a cleavage at the emitting surface was done by a blade.

Conclusion

Development of the technique for manufacturing of the cathodes from the pyrographite intercalated by triple carbonate of the alkaline-earth metals (Ba, Sr, Ca) CO₃ made it possible to receive the morphology of the surface close to the optimal one and also to find the optimal methods for processing of the surface of the cathode, allowing us to reduce considerably the pressure, at which current takeoff begins, and to increase the maximal current of emission.

The last results were reached due to the use of the mixture of pyrographite and (Ba, Sr, Ca) CO₃ with an increased size of particles. Current takeoff on the cold cathode began at 1 kV, while on the hot cathode the thermal emission current was observed at a zero voltage, which proved, that the cathode was in a thermal emission mode at ~900 °C.

In the last experiments the current density of 0.15 A/cm² was reached at a rather big anode-cathode distance of ~0,8 mm and voltage on the anode of 4400 V.

References

1. Sheshin E. P. *Struktura poverhnosti i avtojemissionnye svoystva uglerodnykh materialov*, Dolgoprudnyj, MIPT, 2011, 126 p. (in Russian).
2. Chupina M. S., Barsov S. V., Lazarev M. Ju., Pokrovskij N. N., Antonov A. A., Grigor'eva I. G., Haritonov A. V., Shipkov N. N. i Kosatikov V. I. *Sloisto-monolitnyj katod i sposob ego izgotovlenija*, certificate of authorship, USSR № 1658756, 1991, pp. 1—6 (in Russian).
3. Grigor'eva I. G., Antonov A. A., Shmakov E. S., Aleshkina N. S., Haritonov A. V., Shipkov N. N. *Osobennosti izmel'chenija pirografita v universal'nom dezintegratore-aktivatore, Himija tverdogo topliva*, 1989, no. 2, pp. 114—119 (in Russian).
4. Herold A. Synthesis of graphite intercalation compounds, *NATO AST Series*, 1977, vol. 172, pp. 3—45.
5. Egorov N. V., Sheshin E. P. *Avtoelektronnaja jemissija. Principy i pribory*: Uchebnik. Moscow: Intellekt, 2011, 704 p. (in Russian).

УДК 621.363

DOI: 10.17587/nmst.19.53-59

Р. Ю. Дорофеев, нач. группы, e-mail: rdorof@yandex.ru; **Д. В. Козлов**, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,
И. П. Смирнов, нач. сектора, **А. А. Жуков**, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр.,
ОАО "Российские космические системы"

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОСИСТЕМНОГО ВИБРАЦИОННОГО МОДУЛЯТОРА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ

Поступила в редакцию 23.06.2016

Представлена технологическая последовательность изготовления микросистемного вибрационного модулятора. Процесс электрохимического травления экранирующего электрода вибрационного модулятора определен как критичный этап технологии изготовления вибрационного модулятора, проведен анализ его влияния на основные параметры вибрационного модулятора, определена зависимость резонансной частоты от технологии изготовления. Показана возможность изготовления работоспособного вибрационного модулятора при негативном влиянии процесса электрохимического травления.

Ключевые слова: микросистемный вибрационный модулятор электрических полей, электрохимическое травление, экранирующий электрод, резонансная частота

Введение

Вибрационные модуляторы применяются в качестве исполнительных устройств датчиков электрических полей. Они обеспечивают в датчиковых системах преобразование напряженности электрического поля в эквивалентное напряжение электрического сигнала.

Микросистемный вибрационный модулятор является составной частью измерительного устройства электрических полей, которое содержит также усилительный каскад, устройство детектирования и частотный генератор. Из всех перечисленных составных частей только параметры частотного генератора находятся в зависимости от характеристик модулятора. Выходная частота генератора задается равной резонансной частоте экранирующего электрода, определенного на основе математического моделирования, и может быть скорректирована при испытаниях опытных образцов. Таким образом, после отладки изделия частота генератора строго определена и больше не меняется, следовательно, необходимо обеспечить максимальное совпадение задающей частоты генератора и частоты резонанса

экранирующего электрода при производстве серийных образцов. Процесс производства с высокой степенью вероятности может вносить погрешности в отдельные характеристики изготавливаемых изделий в составе партии.

Наиболее критичным этапом технологического маршрута изготовления, который может внести максимальную погрешность в изготовление микроэлектромеханических систем, является электрохимическое травление, поскольку при электрохимической обработке точность обработки относительно невысокая. Причиной использования этого метода является бесконтактный способ формообразования, а также отсутствие износа инструмента. Однако достигнутые технологические показатели процесса, такие как точность формообразования (0,05...0,3 мм) и качество обработанной поверхности, ограничивают применение или вообще не позволяют использовать электрохимическое травление для высокоточных и финишных операций при микроформировании [1–5]. Учет степени влияния невысокой точности изготовления вибрационного модулятора электрических полей (ВМЭП) на его стабильность является актуальной задачей.

Несовпадение частоты сигнала возбуждения генератора и собственной резонансной частоты экранирующего электрода приводит к уменьшению амплитуды колебаний или их отсутствию и, как следствие, к полной потере функциональной способности устройства.

Задачи

На основании анализа рассмотренных методов микроформообразования в дальнейшем целесообразно рассматривать способ электрохимической обработки как наиболее перспективный с точки зрения обеспечения заданных качества поверхности микродеталей и точности ее обработки.

В связи с этим актуальной проблемой является определение последовательности операций изготовления вибрационного модулятора и выявление наиболее критичных из них.

Основными задачами при этом являлись:

- разработка и описание последовательности технологических процессов изготовления вибрационного модулятора электрического поля;
- определение критичного этапа технологического процесса изготовления вибрационного модулятора электрического поля;
- определение влияния критичного этапа технологического процесса на резонансную частоту экранирующего электрода вибрационного модулятора.

Технологический маршрут изготовления описывает процесс создания вибрационного модулятора электрического поля (рис. 1, см. третью сторону обложки). Конструкция и принцип работы ВМЭП подробно представлены в работе [6].

Для формирования экранирующего электрода, выполненного в виде подвижной пластины, использовалась фольга 29НК (ГОСТ 10160) толщиной 20 мкм. Технологический маршрут по изготовлению вибрационного модулятора состоит из следующих операций:

1. Вырезание заготовок из фольги марки 29НК.
2. Химическая обработка и сушка заготовок.
3. Нанесение фоторезиста и сушка фоторезистивной маски.
4. Формирование рисунка методом контактной двусторонней фотолитографии.
5. Контроль топологического рисунка.
6. Задубливание маски фоторезиста.
7. Проведение контроля линейных размеров на пластинах в соответствии со сборочным чертежом.
8. Двустороннее электрохимическое травление заготовок.
9. Снятие фоторезиста в растворителе.
10. Контроль травления.
11. Вырезание заготовок.

12. Монтаж верхней и нижней печатной платы с корпусом модулятора в соответствии со сборочным чертежом.

13. Контроль качества монтажа.

Погрешность электрохимического травления

Среди проведенных операций одним из критичных этапов изготовления ВМЭП является электрохимическое травление, что связано с высоким уровнем погрешности при изготовлении микроформ, в которых отношение ширины микроэлемента к его глубине достаточно велико [7]. Исходя из этого крайне важно оценить степень влияния точности формообразования электрода на его частотные характеристики.

Для оценки погрешности электрохимического травления на рабочем месте, состоящем из ПЭВМ и электронного микроскопа, проведен ряд измерений образцов экранирующих электродов ВМЭП. Размеры, контролируемые при измерении, указаны на рис. 2.

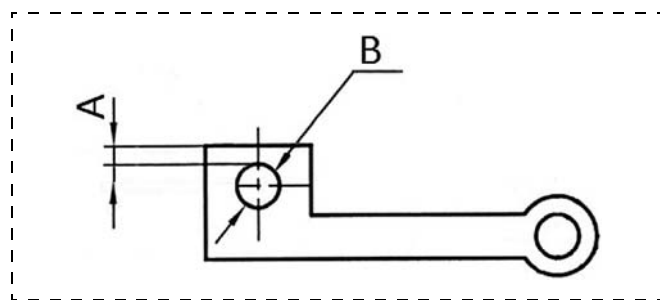


Рис. 2. Экранирующий электрод ВМЭП с указанием измеряемых размеров, заложенных конструкторской документацией

Fig. 2. Shielding electrode of VMEF with indication of the measured dimensions specified in the design documentation

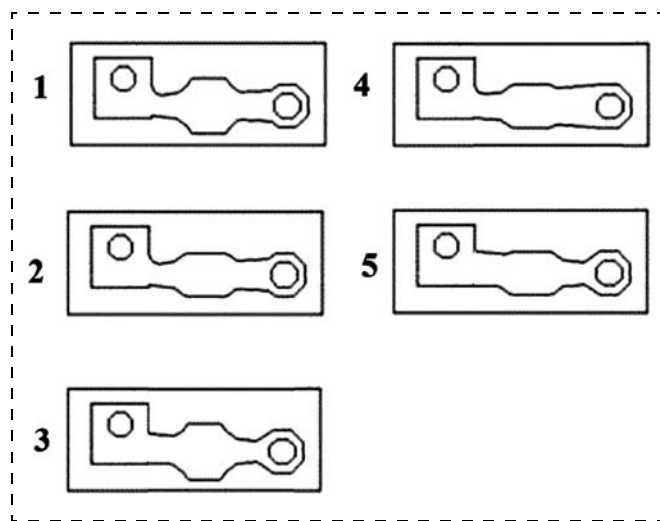


Рис. 3. Пять групп исследуемых экранирующих электродов различной геометрической формы

Fig. 3. Five groups of the studied shielding electrodes of varied geometry

Целью проведения измерений было определение зависимости влияния технологического процесса на самый главный выходной параметр изделия — резонансную частоту.

Для проведения эксперимента по выявлению фактора влияния процесса электрохимического травления на технологию изготовления ВМЭП были изготовлены пять групп электродов, различающихся по геометрической форме (рис. 3). Согласно конструкторской документации (КД) размер А составляет 450 мкм, размер В равен 1100 мкм.

На рис. 4, 5 (см. третью сторону обложки) представлена визуализация работы электронного микроскопа Olympus BX51 по измерению диаметра и расстояния между отверстием и краем экранирующего электрода вибрационного модулятора.

Каждая группа состояла из трех экранирующих электродов одинаковой геометрической формы. Все группы электродов были изготовлены в едином технологическом процессе электрохимического травления с последующим проведением измерений. Результаты измерений объемов вытравленного материала и резонансной частоты приведены в таблице.

Анализ результатов, приведенных в таблице, позволил сделать следующие выводы:

- значения отклонения полученных диаметров отверстий электродов толщиной 20 мкм от заданных достигает 192 мкм в сторону увеличения диаметра внутреннего отверстия, что составляет 17 % от значения, заложенного в КД. Отклонение от заданного расстояния между краем отверстия и краем электрода достигает 208 мкм, что составляет 46 % от значения, заложенного в КД. В данном случае можно говорить о перетраве, образовавшемся в процессе электрохимической микрообработки;
- отклонение между краем электрода и отверстием в изготовленных электродах толщиной 20 мкм достигает 82 мкм в сторону уменьшения размера, что составляет 7 %; отклонение размера от края отверстия до края электрода между изготовленными образцами достигает 104 мкм, что составляет 42 % и свидетельствует о большой неравномерности электрохимического травления;
- погрешность размеров экранирующих электродов, полученная при травлении, входит в диапазон погрешностей, определяющийся уровнем

Результаты измерений

Results of measurements

Группа Group	Расстояние от края отверстия до края электрода, мкм <i>Distance between the edge of the aperture and the edge of the electrode, micrometers, μm</i>		Значение диаметра отверстия по вертикали, мкм <i>Vertical diameter of the aperture, micrometers, μm</i>		Значение диаметра отверстия по горизонтали, мкм <i>Horizontal diameter of the aperture, micrometers, μm</i>		Резонансная частота, Гц <i>Resonant frequency, Hz</i>
	Измеренное <i>Measured</i>	по КД (размер А) <i>According to DD (size A)</i>	Измеренное <i>Measured</i>	по КД (размер В) <i>According to DD (size B)</i>	Измеренное <i>Measured</i>	по КД (размер В) <i>According to DD (size B)</i>	
1	293,82	450	1261,66	1100	1241,24	1100	290
	346,12	450	1214,16	1100	1210,69	1100	295
	288,30	450	1261,7	1100	1254,81	1100	287
2	323,21	450	1233,26	1100	1239,07	1100	213
	336,08	450	1212,53	1100	1204,04	1100	224
	242,38	450	1249,88	1100	1292,06	1100	195
3	283,05	450	1262,88	1100	1265,06	1100	282
	273,00	450	1273,48	1100	1261,71	1100	278
	290,98	450	1260,11	1100	1255,74	1100	289
4	312,07	450	1235,22	1100	1238,19	1100	268
	280,53	450	1237,79	1100	1257,85	1100	263
	273,12	450	1243,58	1100	1268,33	1100	257
5	312,59	450	1248,00	1100	1245,71	1100	217
	289,42	450	1264,08	1100	1276,10	1100	202
	301,57	450	1260,34	1100	1254,27	1100	212

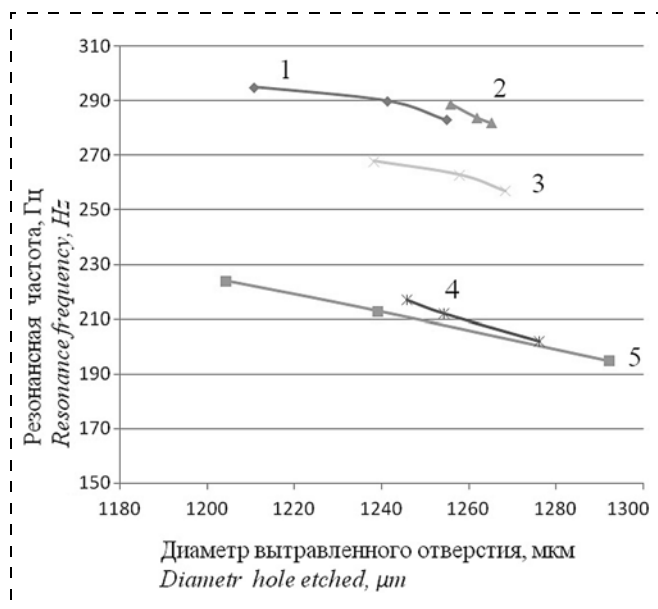


Рис. 6. График зависимости резонансной частоты экранирующих электродов от диаметра вытравленного отверстия (размер В) пяти групп электродов, соответствующие номерам электродов на рис. 3

Fig. 6. Diagram of the dependency of the resonance frequency of the shielding electrodes on the diameter of the etched apertures (size В) of five electrode groups corresponding to the numbers of the electrodes in fig. 3

развития электрохимической микрообработки в промышленности;

- при неравномерности травления наблюдается нестабильность резонансной частоты между одинаковыми образцами, находящаяся в диапазоне около 30 Гц.

График зависимости резонансной частоты от диаметра вытравленного отверстия (рис. 6) продемонстрировал, что при перетравливании наблюдается снижение резонансной частоты экранирующих электродов всех пяти групп, изготовленных в едином технологическом цикле. Отсутствие соответствия резонансной частоты проектируемых и изготовленных электродов приводит к различию между образцами ВМЭП, что говорит о том, что технологический процесс электрохимического травления не позволяет изготавливать партии изделий с одинаковыми резонансными частотами экранирующих электродов.

Метод компенсации погрешности

Эту проблему, существующую при изготовлении вибрационных модуляторов, компенсирует частотный генератор с функцией автоподстройки. Это позволяет практически устранять имеющиеся погрешности при электрохимическом травлении. Возможности генератора по автоподстройке на необходимую резонансную частоту, осуществляемые за счет формирования обратной связи, накладыва-

ют ограничения по рабочему диапазону образцов экранирующих электродов, составляющему 20 Гц. Данный частотный диапазон генератора определяют экранирующие электроды, способные осуществлять колебания на резонансной частоте в составе ВМЭП. При этом для изготовления ВМЭП используется одна геометрическая форма электродов, и по соответствующей ей резонансной частоте настраивается центральная частота генератора.

Заключение

Таким образом, очевидно, что существующий уровень развития технологического процесса не позволяет изготовить партию ВМЭП, не требующую регулировки и полностью сохраняющую требуемые функциональные возможности выпускаемого изделия. Для снижения погрешности технологического процесса по изготовлению экранирующего электрода ВМЭП предложены следующие действия:

- принудительное перемешивание раствора травления;
- учет процесса травления при создании фотошаблонов;
- кратковременная смена полярности при травлении образцов для увеличения равномерности травления.

Приведенные выше действия позволят оптимизировать производственный цикл в части минимизации сроков изготовления готового изделия. Но даже эти действия не позволят полностью избежать различия изготавливаемых экранирующих электродов, так как процесс травления распределяется неравномерно по пластине с образцами.

В ходе проведенного исследования определены пределы технологических погрешностей, выраженные в количественных показателях. Уменьшение технологических погрешностей возможно за счет совершенствования процесса электрохимического травления. В целом, проведенное исследование свидетельствует о наличии серьезной проблемы, связанной с совпадением частот генератора и резонансной частоты экранирующих электродов, что в свою очередь ведет к необходимости повышения требования к точности такого этапа производства, как электрохимическое травление. Кроме того, возможно решение отмеченной проблемы за счет совершенствования схемотехнического устройства микросистемного вибрационного модулятора электрических полей.

Список литературы

1. Зайцев А. Н., Безруков С. В., Гимаев Н. З. Технология и оборудование для прецизионной электрохимической размерной обработки // Машиностроительное производство.

Серия Прогрессивные технологические процессы в машиностроении. М.: ВНИИТЭМР, 1990. 63 с.

2. **Дмитриев Л. Б., Орлов А. Б.** Анализ механизма анодного растворения одинарным импульсом // Исследования в области электрофизических и электрохимических методов обработки металлов. Тула: ТПИ, 1977. С. 27—30.

3. **Любимов В. В., Сундуков В. К., Медведев В. В., Жоголев А. Б.** Исследование процесса электрохимического микроформирования на сверхмалых МЭЗ // Химия и электрофизикохимические воздействия на материалы. Тула: ТулГУ, 2000. С. 104—110.

4. **Datta M.** Microfabrication by electrochemical metal removal // IBM Journal of Research and Development. 1998. Vol. 42, N. 5. P. 655—669.

5. **Patent USA** № 7022216. Electrolytic etching of metal layers / E. J. Taylor, H. Dyar. 04.04.2006.

6. **Дорофеев Р. Ю., Смирнов И. П., Жуков А. А., Корпухин А. С.** Расчетно-экспериментальная оценка характеристик микробалкивибрационного преобразователя электрического // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 10. С. 22—30.

7. **Давыдов А. Д., Козак Е.** Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990. 340 с.

R. Yu. Dorofeyev, Head of Group, rdorof@yandex.ru; **D. V. Kozlov**, Ph. D., Leading Researcher, **I. P. Smirnov**, Chief of Sector, **A. A. Zhukov**, D. Sc., Professor, Chief Researcher, Russian Space Systems Co.

Corresponding autor:

Dorofeev Roman, Head of Group, Russian Space Systems Co., Moscow, 111250, Russian Federation, e-mail: dorof@yandex.ru

Influence of the Technological Errors of Manufacturing of the Microsystem Vibration Modulator of Electric Fields on its Characteristics

Received on 23 June, 2016

Accepted on 23 July, 2016

The paper presents a technological sequence for manufacturing of a microsystem vibration modulator of the electric fields. The process of electrochemical etching of the shielding electrode of the vibration modulator is defined as the critical phase of the manufacturing technology of the vibration modulator. The paper also presents the results of measurement of the volumes of the etched material for five groups of the shielding electrodes, analysis of the effect of the electrochemical etching on the basic parameters of the vibration of the modulator, and the dependence of the resonance frequency on the manufacturing technology. The paper demonstrates a possibility of manufacturing a vibration modulator workable under the negative impact of the process of electrochemical etching.

Keywords: microsystem vibration modulator of electric fields, electrochemical etching, shielding electrode, resonance frequency

For citation:

Dorofeev R. Yu., Kozlov D. V., Smirnov I. P., Zhukov A. A. Influence of the Technological Errors of Manufacturing of the Microsystem Vibration Modulator of Electric Fields on its Characteristics, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 53—59.

DOI: 10.17587/nmst/19.53-59

Introduction

Vibration modulators are applied as actuation mechanisms in the sensors of electric fields. They ensure transformation of the intensity of the electric field into an equivalent voltage of an electric signal.

A microsystem vibration modulator is a component of the measuring device of electric fields, which also contains an amplification stage unit, a detecting device and a frequency generator. Out of the above listed components only the parameters of the frequency generator are dependent on the modulator's characteristics. The output frequency of the generator is set as equal to the resonant frequency of the shielding electrode defined on the basis of mathematical modeling, and it can be

corrected during tests. Thus, after debugging of a product the frequency of the generator is determined and does not vary any more, hence, it is necessary to ensure the maximal coincidence of the setting frequency of the generator and the resonance frequency of a shielding electrode during manufacture of the serial samples. With a high degree of probability the manufacture can bring errors in certain characteristics of the products in a batch.

The most critical stage of the technological route of manufacturing, which can bring the maximal errors in manufacturing of the microelectromechanical systems, is electrochemical etching, because the accuracy of the electrochemical processing is rather low. The reasons for its use are the contactless form formation

method and also absence of the tool wear. The achieved indicators, just like the accuracy of form formation (0.05...0.3 mm) and the quality of the processed surface limit its application or do not allow to use electrochemical etching for high-precision and finishing operations in microformation [1–5]. Account of the influence of the low manufacturing accuracy of the vibration modulator of the electric fields (VMEF) on its stability is a topical problem.

Noncoincidence of the frequency of the excitation signal of a generator and the own resonant frequency of the shielding electrode leads to reduction of the amplitude of fluctuations or their absence and a complete loss of the functionality of a device.

Problems

On the basis of the analysis of the methods of microform formation it is expedient to consider the method of electrochemical processing as the most promising from the point of view of the ensured quality of the surface of the microparts and accuracy of its processing.

A topical problem is determination of the sequence of the manufacturing operations of the vibration modulator and revelation of the most critical of them.

The primary goals were:

- development and description of the sequence of the technological processes for manufacturing of VMEF;

- determination of the critical stage of the technological process of VMEF manufacturing;

- determination of the influence of the critical stage of the technological process on the resonant frequency of the shielding electrode of the vibration modulator.

The technological route of manufacturing describes the process of development of VMEF (fig. 1, see the 3-rd side of cover). The design and principle of operation of VMEF are presented in detail in [6].

For formation of a shielding electrode in the form of a mobile plate, the 29HK foil (GOST 10160) was used with thickness of 20 μm . The technological route for manufacturing of the vibration modulator consists of the following operations:

1. Cutting of preparations out of 29HK foil.
2. Chemical processing and drying of the preparations.
3. Deposition of a photoresist and drying of the photoresist mask.
4. Formation of a drawing by the contact bilateral photolithography.
5. Control of the topological drawing.
6. Baking of the photoresist mask.
7. Control procedure of the linear sizes on the plates according to the assembly drawing.

8. Bilateral electrochemical etching of the preparations.

9. Removal of the photoresist in solvent.

10. Control of etching.

11. Cutting out of the preparations.

12. Installation of the top and bottom printed-circuit boards with the modulator's case in accordance with the assembly drawing.

13. Control of the quality of the installation.

Error of the electrochemical etching

One of the critical stages of the VMEF manufacturing operations is electrochemical etching, which is connected with a high level of an error during manufacturing of the microforms, in which the correlation of the width of a microcell to its depth is rather great [7]. It is the extremely important to estimate the degree of influence of the accuracy of the electrode's form formation on its frequency characteristics.

For estimation of the error of the electrochemical etching in a workstation, consisting of a PC and an electronic microscope, a number of measurements of samples of the shielding electrodes of VMEF were done. The sizes controlled during the measurements are presented in fig. 2.

The aim of the measurements was determination of the dependence of influence of the technological process on the product's most important output parameter — resonant frequency.

For carrying out of the experiment for determination of the factor of influence of the electrochemical etching on the manufacturing technology of VMEF five groups of electrodes, differing by their geometrical forms, were made (fig. 3). According to the design documentation (DD), size A corresponds to 450 μm , size B is equal to 1100 μm .

Fig. 4, 5 (see the 3-rd side of cover) present visualization of operation of Olympus BX51 electronic microscope for measurement of the diameter and distances between the aperture and the edge of the shielding electrode of the vibration modulator.

Each group consisted of three shielding electrodes of identical forms. All the groups of electrodes were made in the same technological process of electrochemical etching, with the subsequent carrying out of measurements. The results of the measurements of the volumes of the etched materials and the resonant frequency are presented in the table below.

Analysis of the results presented in the table allowed us to draw the following conclusions:

- values of deviation of the received diameters of the apertures of the electrodes with thickness of 20 μm from the set ones reach 192 μm towards an increase of the diameter of the internal aperture, which makes 17 % from the value in DD. The deviation

from the set distance between the edge of the aperture and the edge of the electrode reaches 208 μm , which makes 46 % of the value in DD. In this case it is possible to talk about an overpickling, formed during the electrochemical microprocessing.

- the deviation between the edge of the electrode and the aperture in the electrodes with thickness of 20 μm reach 82 μm towards a decrease of the size, which makes 7 %: the deviation of the size from the edge of the aperture to the electrode edge between the samples reaches 104 μm , which makes 42 % and testifies to a great non-uniformity of the electrochemical etching;
- the error of the sizes of the shielding electrodes, received during etching, is within the range of the errors determined by the level of development of the electrochemical microprocessing in industry;
- in case of non-uniformity of etching an instability is observed of the resonant frequencies between the identical samples in the range of about 30 Hz.

The diagram of dependence of the resonant frequency on the diameter of the etched aperture (fig. 6) demonstrated, that in case of overpickling a decrease is observed in the resonant frequency of the shielding electrodes of all five groups made in a uniform technological cycle. Absence of conformity of the resonant frequency of the designed and the produced electrodes leads to a difference between VMEF samples, which means that the electrochemical etching does not allow us to produce batches of products with the identical resonant frequencies of the shielding electrodes.

Method of compensation for an error

This problem, arising during manufacturing of the vibration modulators, is compensated for by the frequency generator with a self-tuning function. It allows us to eliminate the errors appearing during the electrochemical etching. The generator's ability for self-tuning to the necessary resonant frequency due to a feedback formation imposes certain restrictions on the working range of the samples of the shielding electrodes, which is equal to 20 Hz. The frequency range of the generator is determined by the shielding electrodes, which can carry out fluctuations on the resonant frequency in the structure of VMEP. At that, for manufacturing of VMEF one geometrical form of electrodes is used and by the resonant frequency, corresponding to it, the central frequency of the generator is adjusted.

Conclusion

Thus, the existing level of development of the technological process does not allow us to produce a batch of VMEP, which does not require an adjustment and preserves completely the functionality of the product.

In order to decrease the errors in the manufacturing process of VMEF shielding electrode the following measures are proposed:

- forced mixing of the etching solution;
- taking the etching process into account in creation of the photomasks;
- quick change of polarity during etching of the samples in order to increase the uniformity of etching.

The above actions will allow us to optimize the production cycle concerning minimization of the terms of manufacturing of a finished product. But even they will not make it possible to avoid completely the differences in the produced shielding electrodes, because the etching process is distributed nonuniformly on the plate with the samples.

During the research the limits of the technological errors were determined expressed in quantity indicators. A reduction of the technological errors is possible due to improvement of the electrochemical etching. As a whole, the research testifies to the presence of a serious problem connected with the coincidence of the frequencies of the generator and the resonant frequency of the shielding electrodes, which increases the requirements to the accuracy of such a stage of production as electrochemical etching. Besides, the above problem can be solved due to improvement of the circuit devices of the microsystem vibration modulator of the electric fields.

References

1. Zajcev A. N., Bezrukov S. V., Gimaev N. Z. Tekhnologiya i oborudovanie dlya precizionnoj ehlektrohimicheskoy razmernoj obrabotki, *Mashinostroitel'noe proizvodstvo. Seriya Progressivnye tekhnologicheskie processy v mashinostroyenii*, Moscow, VNIITEHMR. 1990. 63 p. (in Russian).
2. Dmitriev L. B., Orlov A. B. Analiz mekhanizma anodnogo rastvorenija odinarnym impul'som, *Issledovaniya v oblasti ehlektrofizicheskikh i ehlektrohimicheskikh metodov obrabotki metallov*. Tula: TPI, 1977, pp. 27—30 (in Russian).
3. Lyubimov V. V., Sundukov V. K., Medvedev V. V., Zhogolev A. B. Issledovanie processa ehlektrohimicheskogo mikroformirovaniya na sverh mal'kh MEHZ, *Himiya i ehlektrofizicheskikh vozdeystviya na materialy*. Tula: TulGU, 2000, pp. 104—110 (in Russian).
4. Datta M. Microfabrication by electrochemical metal removal, *IBM Journal of Research and Development*. 1998, vol. 42, no. 5, pp. 655—669.
5. Patent USA № 7022216. Electrolytic etching of metal layers. E. J. Taylor, N. Dyar. 04.04.2006.
6. Dorofeev R. Yu., Smirnov I. P., Zhukov A. A., Korpukhin A. S. Raschetno-eksperimental'naya ocenka harakteristik mikrobalkivibratsionnogo preobrazovatelya ehlektricheskogo, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2015, no. 10, pp. 22—30 (in Russian).
7. Davydov A. D., Kozak E. *Vysokoskorostnoe ehlektrohimicheskoe formoobrazovanie*. Moscow, Nauka, 1990, 340 p. (in Russian).

Ю. Ф. Адамов, д-р техн. наук, проф., вед. науч. сотр., e-mail: adamov@ippm.ru,

Е. С. Балака, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: balakaes@yandex.ru,

Т. Ю. Исаева, канд. техн. наук, мл. науч. сотр., e-mail: tyuisaeva@mail.ru,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем проектирования в микроэлектронике РАН, Москва

О. С. Матвеев, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: unificfive@yandex.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, г. Москва

РАСПРЕДЕЛЕННАЯ СИСТЕМА ЗАЩИТЫ КМОП-МИКРОСХЕМ ОТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

Поступила в редакцию 08.08.2016

Предлагается техническое решение для увеличения амплитуды импульсных сигналов больше напряжения питания с использованием повышающих формирователей. Большинство известных методов повышения амплитуды импульсных сигналов используют индуктивные элементы или вторичные источники питания, накапливающие энергию в течение длительного времени. Предлагаемая схема формирует импульсные сигналы с повышенной амплитудой в реальном времени.

Ключевые слова: распределенные системы защиты микросхем от электростатических разрядов, формирователь импульсов напряжения с амплитудой больше напряжения питания

Развитие технологий производства полупроводниковых микросхем обеспечивает повышение степени их интеграции, быстродействия и энергоэффективности. Однако при этом снижается напряжение электропитания и устойчивость приборов к перегрузкам, возникающим при воздействии на микросхемы электростатических разрядов. Повышение рабочих частот современных микросхем ограничивает допустимое значение емкости устройств, подключенных к выводам микросхемы. Увеличение числа конструктивно-технологических ограничений требует разработки новых технических решений для создания системы защиты нанометровых микросхем от электростатических разрядов (ЭСР).

Известны две базовые архитектуры для реализации системы защиты микросхем от электростатических разрядов. Первая архитектура опирается на совершенствование локальных устройств защиты выводов микросхем. Примером являются технические решения, описанные в патентах РФ [1–3]. В решении [2] предложено использование выходных КМОП-транзисторов функционального формирователя импульсных сигналов в качестве дополнительных ключевых транзисторов устройства защиты микросхем от ЭСР. При этом площадь и емкость устройства защиты могут быть сокращены вдвое.

Перспективы развития локальных устройств защиты ограничены параметрами нанометровых

КМОП-транзисторов. Размеры ключевых МОП-транзисторов в устройствах защиты определяются не значением силы тока, а плотностью выделяемой тепловой энергии. Поэтому не удастся добиться значительного уменьшения размеров мощных ключевых транзисторов. Для уменьшения плотности тепловой энергии при протекании тока ЭСР необходимо распределение секций мощных транзисторов на большей площади и повышение амплитуды управляющего сигнала.

В работах [4–6] описана методология построения распределенной системы защиты микросхем, обеспечивающая уменьшение общей площади элементов и паразитной емкости на выводах микросхемы, вносимой элементами защиты. Дальнейшее развитие структуры систем защиты от ЭСР связано с введением отдельной шины электропитания с повышенным напряжением для управления мощными ключевыми транзисторами [5]. Принцип работы системы защиты от ЭСР основан на кратковременном включении мощных ключевых транзисторов, соединяющих защищаемые цепи с шиной электропитания. Ключевые транзисторы должны выдерживать воздействия ЭСР, проявляющиеся в увеличении напряжения до нескольких вольт и тока до нескольких ампер [4].

Необходимые размеры ключевых транзисторов зависят от управляющего напряжения. Так как максимальный ток МОП-транзистора квадратично зависит от управляющего напряжения, то его ми-

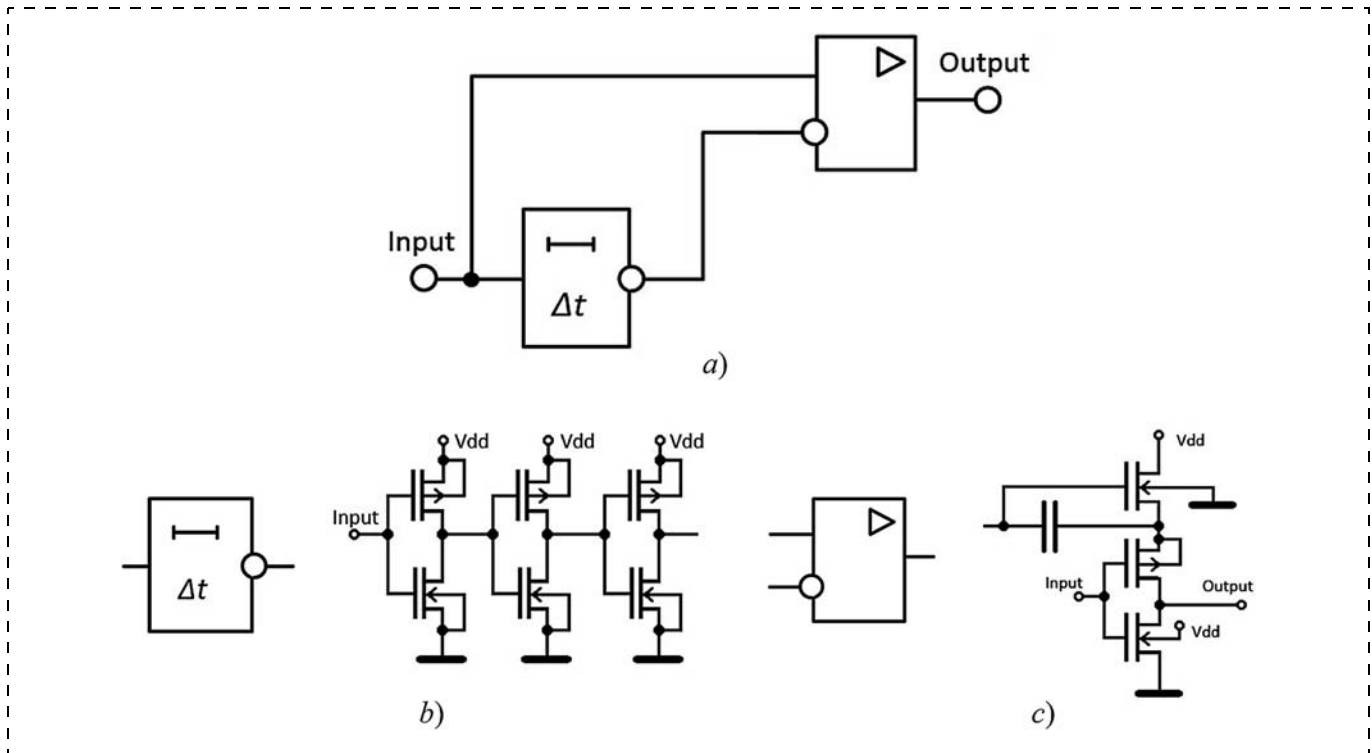


Рис. 1. Формирователь импульсов с повышенной амплитудой: *a* — простая электрическая схема формирователя; *b* — инвертирующая линия задержки; *c* — инвертирующий драйвер с дополнительным *N*МОП-транзистором в цепи питания

Fig. 1. Generator of pulses with raised amplitude: a — simple electric circuit of the generator; b — inverting delay line; c — inverting driver with an additional NMOS transistor in the power supply circuit

нимально допустимая ширина может быть уменьшена обратно пропорционально квадрату напряжения управляющего сигнала [7–9].

Повышение напряжения управляющего сигнала в блоках фиксаторов питания может быть достигнуто тремя способами:

- введением в схему дополнительной шины питания с повышенным напряжением, подключенной к внешнему источнику;
- введением в схему вторичного источника питания, повышающего напряжение питания на каскадах управления ключевыми транзисторами;
- использованием формирователей импульсов напряжения с амплитудой больше напряжения питания.

В настоящей работе описан метод построения распределенной системы защиты с использованием формирователей импульсов с повышенной амплитудой.

Формирователь импульсов с повышенной амплитудой включает два параллельных каскада (рис. 1), управляемых входным сигналом с амплитудой, равной напряжению питания.

Выходной импульс с повышенной амплитудой формируется срезом входного сигнала. Выходное напряжение повышается до уровня напряжения питания. Разделительный конденсатор C_p заряжается до напряжения равного $(v_{dd} - v_{thr})$, где v_{dd} — на-

пряжение источника питания; v_{thr} — пороговое напряжение *N*МОП-транзистора. Напряжение на выходе линии задержки повышается, когда *N*МОП-транзистор в драйвере уже закрыт, *P*МОП-транзистор открыт, а выходное напряжение достигло максимального уровня с учетом порогового напряжения *N*МОП-транзистора. Напряжение на выходе продолжит повышение до уровня $(2v_{dd} - v_{thr})$.

Снижение напряжения питания микросхем и повышение порогового напряжения МОП-транзисторов в целях энергосбережения снижают эффективность импульсного повышения напряжения. Для дальнейшего повышения амплитуды управляющих импульсов предложено устройство, схема которого приведена на рис. 2.

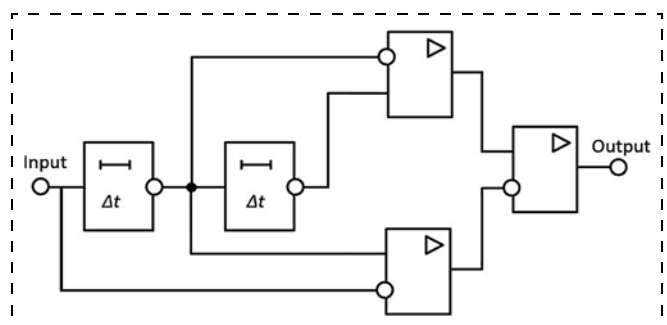


Рис. 2. Двухэтапный преобразователь напряжения

Fig. 2. Two-stage voltage converter

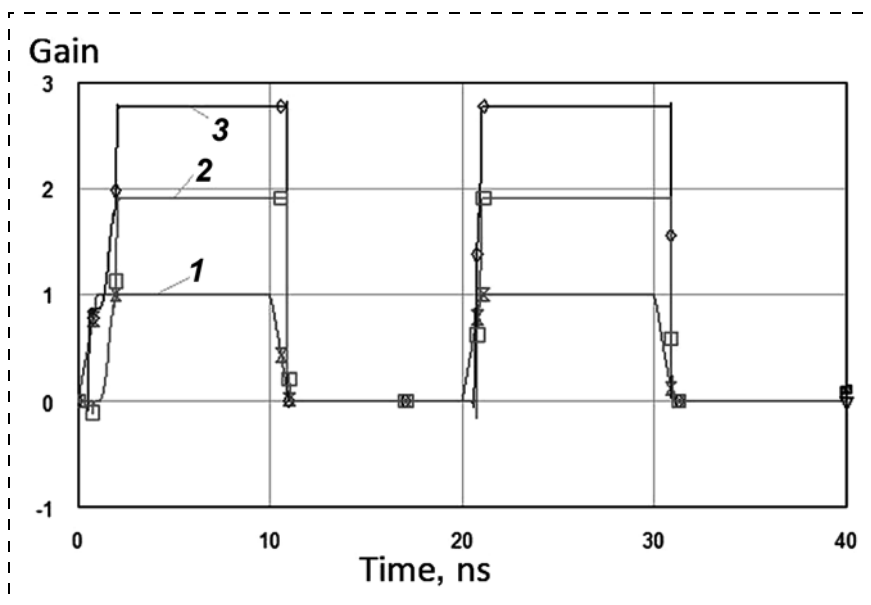


Рис. 3. Результаты моделирования двухэтапного преобразователя при напряжении питания 1 В: 1 — входной сигнал; 2 — выходной сигнал после первого этапа преобразования; 3 — выходной сигнал после второго этапа преобразования

Fig. 3. Modeling of a two-stage voltage converter at the voltage of the power supply of 1V: 1 — input signal; 2 — output signal after the first stage of transformation; 3 — output signal after the second stage of transformation

Повышение амплитуды импульсов осуществляется в два этапа. Для этого в устройстве использованы две последовательно включенные линии задержки и три повышающих драйвера. На первом этапе две линии задержки и два драйвера формируют два сигнала с повышенной амплитудой, отличающиеся сдвигом во времени, соответствующим одной линии задержки. На втором этапе сигналы с повышенной амплитудой подаются на входы третьего повышающего драйвера. При этом амплитуда импульса выходного сигнала возрастает до значения $(3v_{dd} - 2v_{thr})$.

На рис. 3 показаны результаты моделирования формы управляющих сигналов в режиме с нагрузкой в виде ключевого КМОП-транзистора шириной 2 мм.

Отдельное внимание необходимо обратить на конструкцию разделительного конденсатора. Напряжение выходного сигнала формирователя зависит от соотношения емкостей разделительного конденсатора и нагрузки драйвера. Емкость нагрузки определяется суммарной шириной ключевых транзисторов, управляемых одним драйвером. Эффективность повышения напряжения достигается в случае, если емкость разделительного конденсатора превышает емкость нагрузки не менее, чем в 3—5 раз. В традиционной технологии, где используют планарные конденсаторы с изоляцией электродов оксидом кремния, площадь разделительных конденсаторов может превышать площадь управляемых ключевых транзисторов [10]. В со-

временных технологиях конденсаторы реализуются на основе многослойных структур с использованием диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью (более 20), что снижает площадь конденсаторов в 5—7 раз. Диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью являются неотъемлемой частью современных нанометровых КМОП-технологий и их используют не только в транзисторных структурах [4].

Исключение дополнительного источника питания и уменьшение размеров ключевых транзисторов оценено авторами как уменьшение активной площади кристалла на 0,5...1 мм² и соответствующее упрощение конструктивных решений при применении изделий.

Список литературы

1. Губин Я. С., Горшкова Н. М., Сибгатуллин А. Г. Устройство защиты выводов интегральных схем со структурой МДП от электрических разрядов. Патент РФ № 2308146, 2007.
2. Адамов Ю. Ф., Тимошенков В. П., Чаплыгин Ю. А. Выходной формирователь импульсных сигналов с устройством защиты от электростатических разрядов для КМОП-микросхем. Патент РФ № 2540813, 2015.
3. Адамов Ю. Ф., Тимошенков В. П., Чаплыгин Ю. А., Шевяков В. И. Электростатическая защита БиКМОП микросхем // V Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем — 2014": сб. научн. тр. / под общ. ред. А. Л. Стемпковского. М.: ИППМ РАН, 2014. С. 99—104.
4. Вонг Б. П., Миттал А., Цао Ю., Стрapp Г. / под. ред. Н. А. Шелепина / пер. с англ. К. В. Юдинцев. Нано-КМОП-схемы и проектирование на физическом уровне. М.: Техносфера, 2014. 431 с.
5. Stockinger M., Miller J. W., Khazhinsky M. G. et al. Advanced rail clamp networks for ESD protection // Microelectronics Reliability. February 2005, Vol. 45, Iss. 2. P. 211—222.
6. Chen T. W., Ito C., Loh W. et al. Design methodology and protection strategy for SD-CDM robust digital system design in 90-nm and 130 nm technologies // IEEE Trans. E. D., 2009. Vol. 56, no. 2, pp. 275—283.
7. Khazhinsky M. G. ESD Protection Strategies in Advanced CMOS SOI IC's // Microelectronics Reliability. 2005. Vol. 45, N. 2. P. 211—222.
8. Havens Ph., Marak Ch. Paying for the right protection. Electronic Specifier Design. February, 2014. www.russianelectronics.ru/leader-r/review/doc/68126/
9. Гуминов В. Н., Абрамов С. Н., Плис Н. И. Устройство защиты от разрядов статического электричества выводов комплементарных МОП интегральных схем на КНС (кремний на сапфире), КНИ (кремний на изоляторе) структурах. Патент РФ № 2467431, 2012.
10. Абрамешин А. Е., Жаднов В. В. Моделирование интенсивности отказов интегральных схем бортовой космической аппаратуры из-за воздействия электростатических разрядов // ТЭС. 2014. № 2. С. 27—34.

Yu. F. Adamov, D. Sc., Professor, Principal Researcher, adamov@ippm.ru,

E. S. Balaka, Ph. D., Senior Researcher, balakaes@yandex.ru,

T. Yu. Isayeva, Ph. D., Junior Researcher, tyuisaeva@mail.ru

Institute for Design Problems in Microelectronics of the Russian Academy of Sciences (IPPM RAS)

O. S. Matveyenko, Ph. D., Senior Researcher, unicfive@yandex.ru

Institute of Microwave Semiconductor Electronics of RAS, Moscow

Corresponding autor:

Matveyenko Olga, Senior Researcher, Institute of Microwave Semiconductor Electronics of RAS, Moscow, 117105, Russian Federation, e-mail: unicfive@yandex.ru

Distributed ESD Protection System for Nanometer CMOS Circuits

Received on 08.08.2016

Accepted on 01.09.2016

Smaller dimensions of elements and growing circuit integration make the problem of protection of products against electrostatic discharges more complicated. Chip area occupied by the protection elements increases. The most advanced protection techniques use the distributed circuits with common functional units for all protection devices on a chip. A reduction of the sizes of the power switching MOS transistors is achieved by increasing the amplitude of the control pulses. However, in order to increase the signal amplitude, an additional power supply (external or integrated) is required, which reduces the consumer quality of the products. In this paper the authors propose a technical solution, which will help to increase the amplitude of the pulse signals over the supply voltage with the use of the step-up drivers (voltage pulse generators). Most of the known methods for increasing the amplitude of the pulse signals use inductive elements or secondary power supplies accumulating energy for a long period of time. The proposed circuit generates pulse high amplitude signals in real time.

Keywords: distributed ESD protection systems, power switching MOS transistors size reduction for ESD protection devices, power switching MOS transistors size reduction due to increase of pulse control signal amplitude, voltage pulse generator with the amplitude exceeding the supply voltage (step-up driver)

For citation:

Adamov Yu. F., Balaka E. S., Isayeva T. Yu., Matveyenko O. Distributed ESD Protection System for Nanometer CMOS Circuits, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 60–64.

DOI: 10.17587/nmst/19.60-64

Development of the semi-conductor microcircuits productions ensures a higher degree of their integration, speed and energy efficiency. However, that leads to a lower voltage supply and stability of the devices to the overloads arising under the influence of the electrostatic discharges on the microcircuits. Increase of the working frequencies of a microcircuit limits the admissible value of the capacity of the devices connected to its leads. A growing number of the design-technological restrictions demands development of new technical solutions for protection of the nanometer microcircuits from the electrostatic discharges (ESD).

Two base architectures for realization of a system for protection of the microcircuits from the electrostatic discharges are known. The first architecture is based on improvement of the local devices for protection of the microcircuit leads. Its examples are the technical solutions in [1–3]. In [2] it is proposed to use the output CMOS transistors of the functional generator of pulse signals as additional key transistors of the devices for protection of the microcircuits from ESD. At that, the area and the capacity of a protection device can be cut by half.

The prospects for development of the local protection devices are limited by the parameters of the nanometer CMOS transistors. The dimensions of the key MOS transistors in the protection devices are determined not by the current strength, but the density of the generated thermal energy. Therefore, so far it was not

possible to achieve a considerable reduction of the sizes of the powerful key transistors. For reduction of the density of the thermal energy during passage of ESD current it is necessary to ensure distribution of the sections of the powerful transistors on big areas and increase of the amplitude of the control signal.

In [4–6] the methodology is described for construction of the distributed protection for microcircuits, which ensures reduction of the total area of the elements and parasitic capacity on the leads of a microcircuit introduced by the protection elements. The further development of the structure for protection from ESD is connected with introduction of a separate bus for a power supply with a raised voltage for control of the powerful key transistors [5]. The principle of operation of a system for protection from ESD is based on short-time switching on of the powerful key transistors connecting the protected circuits with buses of the power supply. The key transistors should withstand the influences of ESD revealed in the increase of the voltage up to several volts and of the current up to several amperes [4].

The necessary dimensions of the key transistors depend on the control voltage. Since the maximal current of a MOS transistor depends quadratically on the control voltage, its minimal admissible width can be reduced in a inverse proportion to the square of voltage of the control signal [7–9].

A higher voltage of the control signal in the units of the power supply fixators can be achieved in three ways:

- introduction in the circuit of an additional bus of a power supply with an increased voltage, connected to an external source;
- introduction in the circuit of the secondary power supply raising the voltage of the power supply on the cascades for control of the key transistors;
- use of the voltage pulse generators with the amplitude exceeding the voltage of the power supply.

The work describes the method for construction of a distributed protection with the use of the voltage pulse generators with raised amplitude. Such a generator includes two parallel cascades (fig. 1), controlled by the input signal with the amplitude equal to the voltage of the power supply. The output pulse with raised amplitude is generated by a cut of the input signal. The output voltage is raised up to the level of voltage of the power supply. Blocking capacitor C_p is charged up to the voltage of $(v_{dd} - v_{thr})$, where v_{dd} — voltage of the power supply, v_{thr} — threshold voltage of N-MOS transistor. The voltage at the outlet of the delay line raises, when N-MOS transistor in the driver is already closed, P-MOS transistor is opened, and the output voltage reached the maximal level with account of the threshold voltage of N-MOS transistor. The voltage at the outlet will continue to increase up to $(2v_{dd} - v_{thr})$.

Lowering of the microcircuits' power supply voltage and increase of the threshold voltage of MOS transistors for the energy-saving purpose reduce the efficiency of the pulse voltage increase. For the further increase of the amplitude of the control pulses a device is offered (fig. 2).

The increase of the amplitude of pulses is carried out in two stages. The device uses two sequence delay lines and three step-up drivers. At the first stage the two delay lines and two drivers generate two signals with higher amplitude, differing by a shift in time, corresponding to one delay line. At the second stage the signals with the raised amplitude are sent to the inputs of the third step-up driver. The amplitude of the pulse of the output signal increases up to $(3v_{dd} - 2v_{thr})$.

Fig. 3 presents the results of modeling of the form of the control signals in the mode with a load in a kind of a key N-MOS transistor with width of 2 mm.

The design of the blocking capacitor deserves special attention. Voltage of the output signal of the generator depends on the correlation of the capacities of the blocking capacitor and the driver's load. The load capacitance is determined by the total width of the key transistors controlled by one driver. Efficiency of the voltage increase is reached, if the capacity of the block-

ing capacitor exceeds the load capacitance not less, than 3—5 times. In the traditional technology using the planar capacitors with silicon oxide insulation of the electrodes, the area of the blocking capacitors may exceed the area of the controlled key transistors [10]. In modern technologies the capacitors are realized on the basis of the multilayered structures employing dielectrics with a high dielectric permeability (over 20), which reduces the area of the capacitors 5—7 times. The dielectrics with a high dielectric permeability are an integral part of the nanometer CMOS technologies and are used not only in the transistor structures [4].

According to the authors' estimates, the fact that an additional power supply can be excluded and the dimensions of the key transistors can be reduced, makes it possible to reduce the active area of a crystal by 0,5...1 mm² and simplify the design solutions for application of the products.

References

1. Gubin Ja. S., Gorshkova N. M., Sibagatulin A. G. *Ustrojstvo zashhity vyvodov integral'nyh shem so struktur MDP ot jelektricheskikh razriadov*, Patent RF № 2308146, 2007 (in Russian).
2. Adamov Ju. F., Timoshenkov V. P., Chaplygin Ju. A. *Vyhodnoj formirovatel' impul'snyh signalov s ustroystvom zashhity ot jelektricheskikh razriadov dlya KMOP mikroshem*. Patent RF № 2540813, 2015 (in Russian).
3. Adamov Ju. F., Timoshenkov V. P., Chaplygin Ju. A., Shevjakov V. I. *Jelektricheskaja zashhita BiKMOP mikroshem. V Vserossijskaja nauchno-tehnicheskaja konferencija "Problemy razrabotki perspektivnyh mikro- i nanoelektronnyh sistem — 2014"*: sb. nauchn. tr. / pod obshh. red. A. L. Stempkovskogo. — Moscow: IPPM RAN, 2014, pp. 99—104 (in Russian).
4. Vong B. P., Mittal A., Cao Ju., Starr G.; Shelepin N. A. (ed.); Judincev K. V. (per. s angl.). *Nano-KMOP-shemy i proektirovanie na fizicheskom urovne*, Moscow: Tehnosfera, 2014, 431 p. (in Russian).
5. Stockinger M., Miller J. W., Khazhinsky M. G., Torres C. A., Weldon J. C., Preble B. D., Bayer M. J., Afkers M., Kamat V. G. Advanced rail clamp networks for ESD protection. *Microelectronics Reliability*, February 2005, vol. 45, is. 2, pp. 211—222.
6. Chen T. W., Ito C., Loh W., Wang W., Doddapaneni K., Mitra S., Dutton R. W. Design methodology and protection strategy for ESD-CDM robust digital system design in 90-nm and 130 nm technologies. *IEEE Trans. E. D.*, 2009, vol. 56, no 2, pp. 275—283.
7. Khazhinsky M. G. ESD Protection Strategies in Advanced CMOS SOI IC's. *Microelectronics Reliability*, 2005, v. 45, no 2, p. 211—222.
8. Havens P., Marak C. Paying for the right protection. *Electronic Specifier Design*. February, 2014. www.russianelectronics.ru/leader-r/review/doc/68126/
9. Guminov V. N., Abramov S. N., Plis N. I. *Ustrojstvo zashhity ot razriadov staticheskogo jelektricheskogo vyvodov komplekmentarnykh MOP integral'nyh shem na KNS (kremnij na sappire), KNI (kremnij na izoljatore) strukturah*, Patent RF № 2467431, 2012 (in Russian).
10. Abrameshin A. E., Zhadnov V. V. Modelirovanie intensivnosti otkazov integral'nyh shem bortovoj kosmicheskoy apparatury iz-za vozdejstvija jelektricheskikh razriadov. *Tehnologii JeMS*, 2014, no 2, pp. 27—34 (in Russian).

Рисунок к статье Р. Ю. Дорофеева, Д. В. Козлова, И. П. Смирнова, А. А. Жукова
**«ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
 МИКРОСИСТЕМНОГО ВИБРАЦИОННОГО МОДУЛЯТОРА
 ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ»**

R. Yu. Dorofeyev, D. V. Kozlov, I. P. Smirnov, A. A. Zhukov

**«INFLUENCE OF THE TECHNOLOGICAL ERRORS OF MANUFACTURING
 OF THE MICROSYSTEM VIBRATION MODULATOR
 OF ELECTRIC FIELDS ON ITS CHARACTERISTICS»**

Экранирующий электрод
Shielding electrode

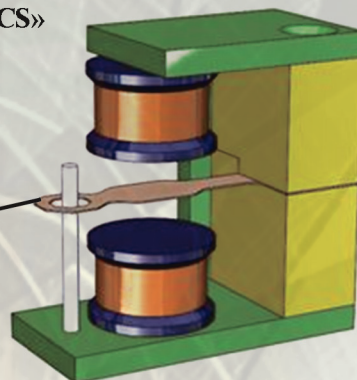


Рис. 1. Модель вибрационного модулятора электрических полей

Fig.1. Model of the vibration electric field modulator

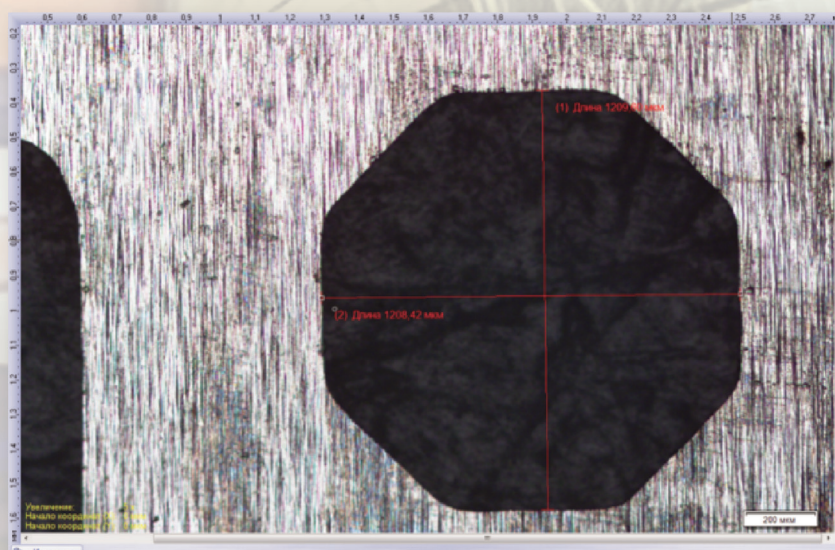


Рис. 4. Отверстие экранирующего электрода ВМЭП (размер А)

Fig. 4. Aperture of the shielding electrode of VMEF (size A)

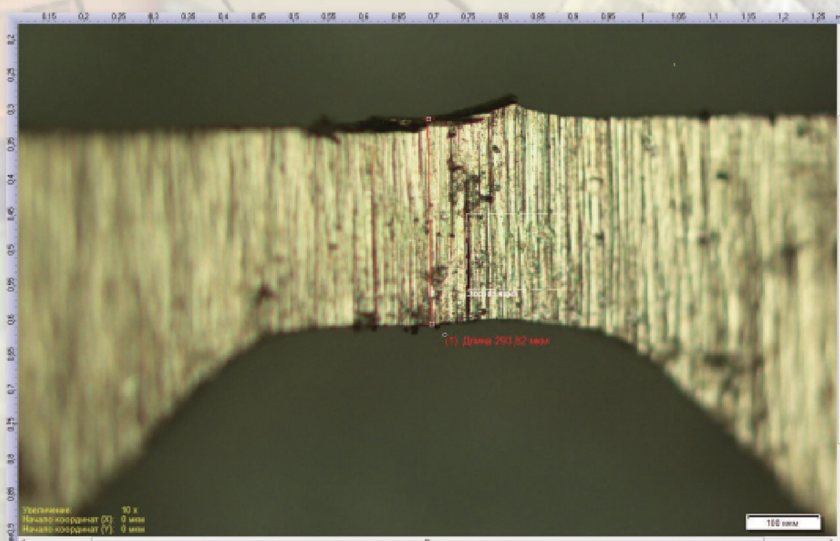


Рис. 5. Зона экранирующего электрода, между отверстием и краем (размер В)

Fig. 5. Zone of the shielding electrode between the aperture and the edge (size B)



XIII МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ФОРУМ

ТОЧНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ — ОСНОВА КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ

проводится в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 5 апреля 2014 г. № 541-р

**17-19 мая 2017 г., Москва, ВДНХ,
павильон 75, «Россия»**

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ВЫСТАВКИ



ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Консолидация усилий власти, науки и бизнеса в развитии отечественного приборостроения для обеспечения нужд промышленности и оборонного комплекса страны, а также повышение эффективности российской системы измерений, совершенствование нормативной базы метрологии с учетом международных тенденций в целях поддержки инноваций и их продвижения.

ПРОГРАММА ФОРУМА



МЕТРОЛЕХПО-2017

Метрология и Измерения
13-я выставка средств измерений, испытательного оборудования и метрологического обеспечения.



CONTROL&DIAGNOSTIC-2017

Контроль и Диагностика
6-я выставка промышленного оборудования и приборов для технической диагностики и экспертизы.



RESMETERING-2017

Учёт энергоресурсов
6-я выставка технологического и коммерческого учета энергоресурсов.



LABTEST-2017

Лабораторное оборудование
5-я выставка аналитических приборов и лабораторного оборудования промышленного и научного назначения.



PROMAUTOMATIC-2017

Автоматизация
5-я выставка оборудования и программного обеспечения для производственных процессов.



WEIGHT SALON 2017

Весовой салон
Выставка весового оборудования.

Организаторы



**МИНПРОМТОРГ
РОССИИ**



РОССТАНДАРТ

Поддержка



Международные партнеры



Ключевые

партнеры выставки



Стратегический
партнер



Генеральный
спонсор



Устроитель
и выставочный оператор



ДИРЕКЦИЯ ФОРУМА

129344, Москва, ул. Искры 31, корп. 1, Технопарк ВДНХ
Тел./Факс: +7 (495) 937-40-23 (многоканальный)

www.metrol.exprom.ru
E-mail: metrol@exprom.ru