

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 19. № 11. 2017

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

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

Vol. 19, N. 11, 2017

The articles are published
in Russian and English





XIV 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

**15-17 мая 2018 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



METROLEXPO

Метрология и Измерения

14-я выставка средств измерений, испытательного оборудования и метрологического обеспечения.



CONTROL&DIAGNOSTIC

Контроль и Диагностика

7-я выставка промышленного оборудования и приборов для технической диагностики и экспертизы.



RESMETERING

Учёт энергоресурсов

7-я выставка технологического и коммерческого учета энергоресурсов.



LABTEST

Лабораторное оборудование

6-я выставка аналитических приборов и лабораторного оборудования промышленного и научного назначения.



PROMAUTOMATIC

Приборостроение и автоматизация

6-я выставка оборудования и программного обеспечения для технологических и производственных процессов.



WEIGHT SALON

Весовой салон

2-я выставка весового оборудования.

Организаторы



РОССТАНДАРТ

Поддержка



Международные партнеры



Стратегический
партнер



Ключевые
партнеры выставки



Генеральный
партнер



Устроитель
и выставочный оператор



ДИРЕКЦИЯ ФОРУМА

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

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

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 19. № 11 ♦ 2017

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC и в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по техническим, физико-математическим и химическим наукам.

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

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:

Агеев О. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

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

Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. 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

Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Лабунев В. А., д.т.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

Сигов 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)

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

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Быков В. А., д.т.н., проф.

Викулин В. В., к.х.н., 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.

Леонович Г. И., 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.

Пожежа К., д.ф.-м.н. (Литва)

Путилов А. В., д.т.н., проф.

Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н., проф.

Тодуа П. А., д.т.н., проф.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н.

Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф.

Шептунов С. 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., к.х.н. (ред. перевода)

Щетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Кулиш О. А., Векшин М. М. Интегрально-оптический преобразователь поляризации излучения на основе асимметричного волновода в стекле 643

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Ревин М. В., Коблов Э. А., Смотриш Д. С., Иванов В. А., Котков А. П., Данильцев В. М., Хрыкин О. И., Дроздов М. Н., Юнин П. А., Молдавская Л. Д., Шашкин В. И. Транзисторные псевдоморфные гетероструктуры на основе (Al-In-Ga)As, выращенные методом металлоорганической газовой эпитаксии 649

- Воловникова О. В., Гаврилов С. А., Сыса А. В., Савицкий А. И., Дронова Д. А., Железнякова А. В., Павлов А. А. Сравнительный анализ процессов металл-стимулированного химического травления кремния с использованием тонких пленок Ag и Ni для формирования 3D-структур Si 658

- Ковалевский А. А., Строгова А. С., Шевченко А. А., Котов Д. А., Гранько С. В. Получение методом механохимии ультрадисперсных порошков кремния и исследование их физико-химических свойств . . . 667

- Зайцев Н. А., Красников Г. Я. Влияние особенностей химической связи Si—O на структурно-примесные свойства диоксида кремния 678

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- Басов М. В., Пригодский Д. М. Исследование чувствительного элемента датчика давления на основе биполярного тензотранзистора . . . 685

- Иванов Е. А. Методика уменьшения значения коммутлируемого напряжения в силовых ключах обратных источников питания . . . 694

- Камалджит Сингх, Мина Р. К., Нирмал А. В. Реализация плоского нагревателя на кремниевых и стеклянных подложках с использованием технологии КМОП 699

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) в разделе "Архив статей с 1999 г."

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

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 19

No. 11

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:

Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
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
Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), 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
Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Labunov V. A., (Belorussia), Sci. (Tech.), 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.
Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), 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.
Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Leonovich G. I., 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), Dr. Eng., Prof.
Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Sheptunov S. 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.
Vikulov V. V., Cand. Chem. Sci., 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., Cand. Sci. (Chem.)
Shchetinkin D. A. (site)

The Journal is included in the international databases of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Culish O. A., Vekshin M. M. Integrated Optical Polarization Rotator Based on an Asymmetric Waveguide in Glass 646

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Revin M. V., Koblov E. A., Smotrin D. S., Ivanov V. A., Kotkov A. P., Daniltsev V. M., Khrykin O. I., Drozdov M. N., Moldavskaya L. D., Yunin P. A., Shashkin V. I. (Al-In-Ga)As pHEMT-Heterostructures Grown by the Method of Metalorganic Vapour Phase Epitaxy 654

Volovlikova O. V., Gavrilov S. A., Sysa A. V., Savitskiy A. I., Dronova D. A., Zheleznyakova A. V., Pavlov A. A. A Comparative Analysis of the Metal-Assisted Chemical Etching using Ag and Ni Thick Films for 3D Silicon Structure Formation 663

Kovalevsky A. A., Strogova A. S., Shevchenok A. A., Kotov D. A., Granko S. V. Obtaining of Superdispersed Silicon Powders by the Method of Mechanochemistry and Research of their Physical and Chemical Properties 674

Zaytcev N. A., Krasnikov G. Ya. Impact of Si—O Chemical Bond on the Structural-Impurity Properties of Silicon Dioxide 681

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Basov M. V., Prigodskiy D. M. Investigation of a Sensitive Element for the Pressure Sensor Based on a Bipolar Piezotransistor 691

Ivanov E. A. Method for Reduction of the Value of the Switched Tension Voltage in the Power Keys of the Power Supplies 696

Kamaljeet Singh, Meena R. K., Nirmal A. V. Planar Heater Realization on Silicon and Glass Substrate Using CMOS Process 703

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

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 621.372

DOI: 10.17587/nmst.19.643-648

О. А. Кулиш, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: culish_olga@mail.ru,
Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
"Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С. М. Штеменко"
Министерства обороны Российской Федерации, г. Краснодар,
М. М. Векшин, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: vek-shin@mail.ru,
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
"Кубанский государственный университет", г. Краснодар

ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛНОВОДА В СТЕКЛЕ

Поступила в редакцию 27.06.2017

Предложена новая интегрально-оптическая схема пассивного преобразователя линейной плоскости поляризации излучения в циркулярную с применением асимметричного ионообменного волновода в стекле, функционирование которого основано на принципе модовой эволюции. Расчетные значения угла поворота поляризации составляют $-42,4^\circ$ и $47,6^\circ$ при входном ТЕ- и ТМ-поляризованном излучении соответственно.

Ключевые слова: интегральная оптика, оптический волновод, преобразователь поляризации оптического излучения, ионный обмен

Введение

Использование поляризационно-разнесенного приема и передачи данных в волоконно-оптических системах связи и сенсорных устройствах предполагает применение таких устройств фотоники, как пространственные разделители и преобразователи (конверторы) поляризации излучения. Также большие перспективы имеют разработки в области создания новой элементной базы для систем оптической квантовой обработки информации. Для целей миниатюризации и интеграции компонентов оптоэлектронных систем предпочтительней использовать интегрально-оптические схемы, к примеру, изолятор оптического излучения, в состав которого входит преобразователь поляризации излучения.

Задача построения эффективных поляризационных волноводных схем, в том числе преобразователей поляризации излучения, является актуальной. Однако разработка волноводных преобразователей поляризации оптического излучения будет более сложной задачей, чем создание поляризаторов и разделителей поляризации, так как собственные моды диэлектрических волноводов, использу-

емых в интегральной оптике, как правило, являются не связанными между собой линейно-поляризованными ТЕ- и ТМ-модами.

Цель работы — разработка и обоснование принципа функционирования нового волноводного преобразователя плоскости поляризации на основе асимметричного ионообменного волновода в стекле, функционирующего как четвертьволновая пластинка, т. е. преобразующего линейную ТЕ- или ТМ-поляризацию излучения в циркулярную.

Известны различные приемы создания волноводных поляризационных преобразователей. Существуют способы электрооптического и акустооптического преобразования плоскости поляризации в интегрально-оптических волноводах, сформированных в кристалле ниобата лития [1]. Волноводы, имеющие асимметричную форму поперечного сечения, за счет интерференции своих гибридных мод также могут служить основой для создания пассивных поляризационных преобразователей [2]. Другой общий подход к построению пассивных преобразователей основан на эволюции собственных мод волноводов [3].

Разработка и обоснование схемы волноводного преобразователя поляризации излучения

Схема предлагаемого преобразователя поляризации излучения показана на рис. 1. Схема должна быть выполнена на основе волноводов с асимметричной формой поперечного сечения канала, под которой понимается не только неравенство эффективных размеров волновода, т. е. его ширины и толщины, но принципиальным в данном случае выдвигается требование, чтобы такой волноводный канал был повернут на угол 45° относительно осей x и y в декартовой системе координат x - y - z , ориентированной относительно подложки, в которой волновод сформирован. На рис. 1 для пояснения принципа действия и в качестве одного из возможных вариантов технической реализации показана схема преобразователя поляризации на основе волновода в форме эллипса. На данном рисунке показан вектор напряженности электрического поля световой волны E на входе и выходе преобразователя. Предлагаемая конструкция преобразователя поляризации, так же как и схема, предложенная в работе [4], использует асимметричный волновод, но предлагается иной и более простой вариант его использования. Часть поверхности над волноводом покрыта диэлектрическим слоем с показателем преломления, равным показателю преломления подложки. В той части поверхности над волноводом, где пленка отсутствует, покровной областью является воздушная среда. Пленка расположена под небольшим углом относительно продольной геометрической оси волновода, поэтому, в зависимости от продольной координаты (оси z), она покрывает либо полностью всю поверхность над каналом, либо часть этой поверхности, либо она находится вне зоны волновода.

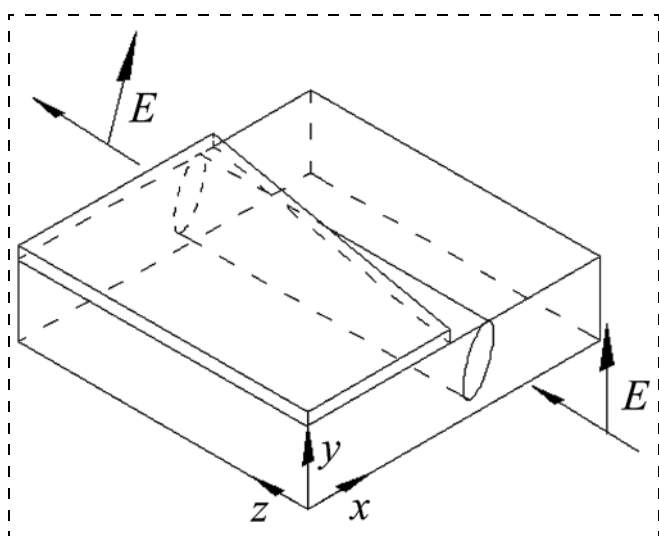


Рис. 1. Схема волноводного преобразователя поляризации
Fig. 1. Waveguide polarization rotator scheme

Волноводы с такой формой профиля показателя преломления можно сформировать в стекле путем применения технологии лазерной "записи" канала последовательностью фемтосекундных импульсов оптического излучения (laser writing) [5]. Также волновод с асимметричной формой канала, развернутый относительно осей подложки на угол 45° , может быть изготовлен по более доступной технологии ионного обмена с селективным заглаблением, при котором на этапе заглабления маскирующий слой закрывает половину поверхности волновода [4, 6—7].

Процесс формирования асимметричного волноводного канала осуществляется в два этапа. На первом этапе формирования волновода происходит внедрение ионов Ag^+ за счет термического ионного обмена $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ в стеклянную подложку через щель в маске, которая покрывает поверхность подложки, помещенной в расплав соли $AgNO_3$. На втором этапе проводится селективное заглабление канала путем приложения напряжения к подложке, которая помещается в расплав соли $NaNO_3$. На этом этапе нанесенная на стекло маска закрывает часть поверхности над сформированным на первом этапе каналом.

Результаты физико-математического моделирования формирования асимметричного канала в стекле для построения преобразователей поляризации представлены на рис. 2. На нем показано распределение показателя преломления волноводного канала после этапа термического ионного обмена и после этапа его селективного заглабления с маской, закрывающей половину поверхности стеклянной подложки над волноводом. Расчеты проводились путем решения двумерного нелинейного уравнения диффузии, и в результате определялось формирующее волновод пространственное распределение показателя преломления, которое зависит от концентрации внедренных ионов Ag^+ в стеклянную подложку.

Принцип работы преобразователя поляризации может быть объяснен с учетом особенностей поляризации мод асимметричного волновода в двух его конфигурациях — покрытого пленкой и с воздушной покровной средой. Расчет мод волновода был проведен путем решения векторного волнового уравнения [8].

Параметры волновода:

- показатель преломления подложки — 1,5003;
- максимальное приращение показателя преломления волновода — 0,03;
- показатель преломления покровного слоя — либо 1, либо 1,5003;
- уровень расположения геометрического центра волновода относительно границы подложки с воздухом (при аппроксимации профиля волновода двумерной гауссовой функцией) — 2,5 мкм;
- рабочая длина волны — 1,55 мкм.

На рис. 3 представлены поляризации фундаментальных мод волновода, покрытого пленкой. Поляризации мод показаны как распределение вектора напряженности электрического поля в поперечном сечении волновода. Как видно, они линейно поляризованы и направлены вдоль и поперек длинной и короткой частей сечения волноводного канала.

На рис. 4 представлены поляризации фундаментальных мод волновода с воздушным покровным слоем. В данном случае поляризации также линейные, но они ориентированы параллельно и перпендикулярно границе раздела подложки с воздушной средой, т. е. являются квазиТЕ- и квазиТМ-модами. Причина такой ориентации поляризаций состоит именно в близости воздушного слоя к волноводному каналу.

Угол поворота поляризации относительно оси y рассчитывается по формуле

$$\text{tg}\theta = \frac{\iint_{S_1} n^2(x, y) E_x(x, y) dx dy}{\iint_{S_1} n^2(x, y) E_y(x, y) dx dy},$$

где $n(x, y)$ — распределение показателя преломления в поперечном сечении волновода; $E_x(x, y)$ и $E_y(x, y)$ — поперечные компоненты распределения вектора напряженности электрического поля моды волновода. Интегрирование осуществляется по всей площади локализации волноводной моды. Для указанных параметров волновода, покрытого пленкой, расчетные значения угла поворота поляризации составили $-42,4^\circ$ для первой моды волновода и $47,6^\circ$ для второй моды. Для волновода с воздушным покровным слоем угол поворота поляризации составил $0,5^\circ$ для первой моды и $-89,5^\circ$ для второй моды.

Схема преобразователя поляризации, показанная на рис. 1, основана на эволюции моды волновода [3]. Согласно базовому варианту этого метода необходимо адиабатически трансформировать од-

ну форму поперечного сечения канала волновода в другую. Однако применительно к рассматриваемому волноводу можно поступить и иным образом — не поворачивать форму поперечного сечения самого канала вдоль оси z , а оставить ее неизменной и плавно варьировать распределение показателя

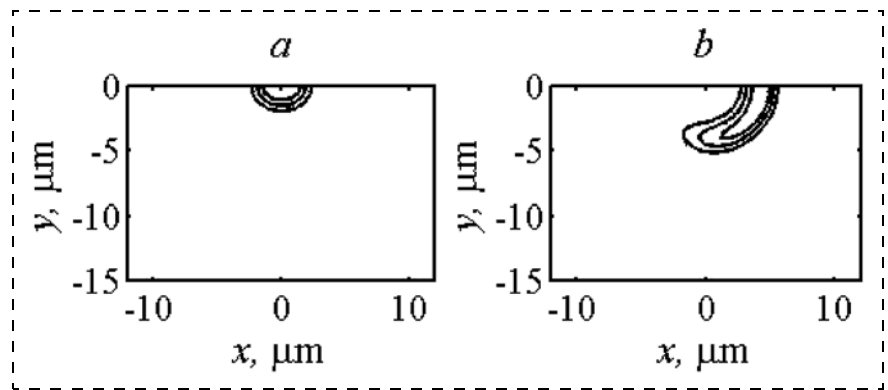


Рис. 2. Распределение показателя преломления волновода до и после этапа селективного заглубления канала через маску (a и b соответственно)

Fig. 2. Refractive index distribution before and after selective waveguide burial (a and b respectively)

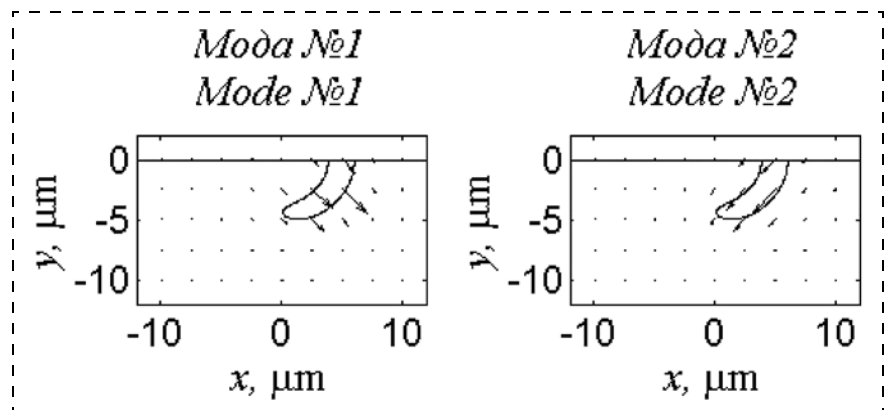


Рис. 3. Поляризации фундаментальных мод ионообменного волновода с показателем преломления покровного слоя, равного показателю преломления подложки

Fig. 3. Polarizations of fundamental modes of ion-exchange waveguide with cladding layer index equal to the index of substrate

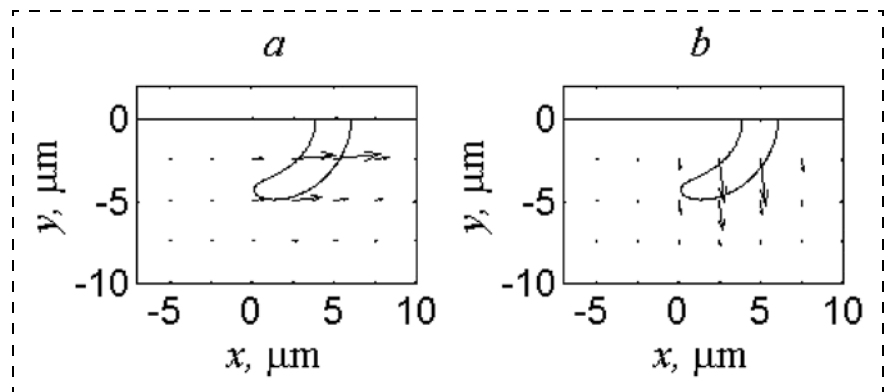


Рис. 4. Поляризации квазиТЕ- и квазиТМ-мод ионообменного волновода с воздушным покровным слоем (a и b соответственно)

Fig. 4. Polarizations of quasi-TE and quasi-TM modes of ion-exchange waveguide with air cladding layer (a and b respectively)

преломления покровной среды по оси x вдоль волновода, как показано на рис. 1. Такая волноводная схема будет обладать свойствами четвертьволновой пластинки, преобразующей линейную ТЕ- или ТМ-поляризацию излучения в циркулярную.

Расчет эволюции преобразования моды был проведен полным векторным методом распространяющегося пучка. Результаты расчета: поляризационное преобразование TE_0 - или TM_0 -моды в циркулярно-поляризованное излучение сопровождается вносимыми потерями энергии оптического излучения в 0,5 дБ при длине устройства 20 мм. При разработке преобразователя и выборе его параметров учитывалась зависимость адиабатической эволюции моды от модового двулучепреломления волновода.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен и обоснован новый способ создания интегрально-оптического преобразователя поляризации на основе волновода с асимметричной формой поперечного сечения канала, использующего эволюцию моды волновода. Исходя из принципа работы, такие преобразователи являются широкополосными.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-48-230392 p_a .

Список литературы

1. Sohler W., Hu H., Ricken R., Quiring V. Integrated optical devices in lithium niobate // Optics and Photonics News. 2008. Vol. 19, N 1. P. 24–31.
2. van der Tol J. J. G. M., Felicetti M., Smit M. K. Increasing tolerance in passive integrated optical polarization converters // J. Lightwave Technology. 2012. Vol. 30, N 17. P. 2884–2889.
3. Watts M. R., Haus H. A. Integrated mode-evolution based polarization rotators // Optics Letters. 2005. Vol. 30, N 2. P. 138–140.
4. Jordana E., Ghibaudo E., Boucharda A. et al. Design of a waveguide with optics axes tilted by 45° and realized by ion-exchange on glass. Proc. of SPIE. 2016. Vol. 9750. P. 975009.
5. Meany T., Gräfe M., Heilmann R., Perez-Leija A. et al. Laser written circuits for quantum photonics // Laser & Photonics Reviews. 2015. N 4. P. 363–384.
6. Tervonen A. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review / A. Tervonen, B. R. West, S. Honkanen // Optical Engineering. 2011. Vol. 50, N 7. P. 071107-1–071107-15.
7. Никитин В. А., Яковенко Н. А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. Краснодар: КубГУ, 2013. 245 с.
8. Lüsse P., Stuwe P., Schüle J., Unger H. G. Analysis of vectorial mode fields in optical waveguides by a new finite difference method // J. Lightwave Technology. 1994. Vol. 12. P. 487–494.

O. A. Culish, Ph. D., Associate Professor, culish_olga@mail.ru,
Krasnodar Military Academy named after S. M. Shtemenko, Krasnodar, 350035, Russian Federation,
M. M. Vekshin, Ph. D., Associate Professor, vek-shin@mail.ru,
Kuban State University, Krasnodar, 350010, Russian Federation

Corresponding author:

Culish O. A., Associate Professor, Federal State-Funded Institution of Higher Education Krasnodar Military Academy named after S. M. Shtemenko, Krasnodar, 350035, Russian Federation, culish_olga@mail.ru

Integrated Optical Polarization Rotator Based on an Asymmetric Waveguide in Glass

Received on June 27, 2017

Accepted on August 18, 2017

The authors propose a new integrated optical scheme based on an asymmetric waveguide in glass for a passive conversion of the linear-polarized radiation into a circular one. The operating principle of the rotator is mode evolution. The polarization rotator consists of an optical waveguide, made by an ion exchange in glass with its subsequent electrostatic field-stimulated partial burial, and with a z -varying cladding dielectric layer. Part of the cladding layer has a refractive index equal to the index of the glass substrate, while the remaining surface up to the waveguide has an air subspace as a cladding. A full vectorial mode solver was used to calculate the electric field distribution of the waveguide cross-section in order to determine the structure of the hybrid modes of the rotator. The calculated values of the polarization angle rotation were -42.4° and 47.6° for TE- and TM-polarized input radiation, respectively.

Keywords: integrated optics, optical waveguide, optical polarization rotator, ion exchange

For citation:

Culish O. A., Vekshin M. M. Integrated Optical Polarization Rotator Based on an Asymmetric Waveguide in Glass, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 643–648.

DOI: 10.17587/nmst.19.643-648

Introduction

Use of the polarization-diverse data reception and transmission in the fiber-optical communication systems and sensor devices envisages application of such photonic devices, as spatial dividers and polarization rotators (converters) of radiation. Big prospects are expected for developments in the field of the element base for the systems of optical quantum processing of information. For miniaturization and integration of the components of the optoelectronic systems, it is more preferable to use the integrated-optic schemes, for example, an isolator of optical radiation, which incorporates a radiation polarization converter.

The task of construction of effective polarizing waveguide schemes, including radiation polarization converters, is quite topical. However, development of the waveguide converters for polarization of the optical radiation will be more challenging, than creation of polarizers and polarization splitters, because the own modes of the dielectric waveguides used in optics, as a rule, are the linear-polarized TE- and TM-modes not connected between themselves.

The aim of the work is development and a substantiation of the principle for functioning of a new waveguide converter of the plane of polarization on the basis of an asymmetric ion-exchange waveguide in the glass, functioning as a quarter-wave plate, i.e. transforming the linear TE- or TM-polarization of radiation into the circular one.

There are known methods for creation of the waveguide polarizing converters. There are ways of electro-optical and acousto-optical transformations of a polarization plane in the integrated-optical waveguides generated in a crystal of lithium niobate [1]. The waveguides, which have an asymmetric form of their cross-section, due to the interference of their hybrid modes can also be a basis for creation of passive polarizing converters [2]. Another general approach to construction of the passive converters is based on evolution of the own modes of the waveguides [3].

Development and substantiation of a scheme of a waveguide converter for polarization of radiation

The scheme of the radiation polarization converter is presented in fig. 1. The scheme should be made on the basis of the waveguides with an asymmetric form of the cross-section of the channel, which is understood not only as inequality of the effective dimensions of the waveguide, i.e. its width and thickness, but also as the basic demand that such a waveguide channel should be turned to the angle of 45° in relation to axes x and y in the Cartesian system of co-ordinates, orientated in relation to the substrate, in which the waveguide was formed. As an explanation of the operating principle

and as one of the possible versions of a technical realization, fig. 1 presents the scheme of a converter of polarizations on the basis of a waveguide in the form of an ellipse. It demonstrates the vector of the intensity of the electric field of light wave E at the input and output of the converter. The proposed design of the polarization converter, just like the scheme offered in [4], uses an asymmetric waveguide, but it suggests another and simpler version of its use. A part of the surface over a waveguide is covered by a dielectric layer with the refraction index equal to that of the substrate. In that part of the surface over the waveguide, where a film is absent, the cladding is the air environment. The film is located at a small angle in relation to the longitudinal geometrical axis of the waveguide, therefore, depending on the longitudinal co-ordinate (axis z), it covers completely all of the surface over the channel, or a part of this surface, or is located out of the waveguide zone.

The waveguides with such a form of a profile of the refraction index can be formed in glass by application of the technology of "laser writing" of the channel by a sequence of femtosecond pulses of the optical radiation (laser writing) [5]. Also, a waveguide with an asymmetric form of the channel, turned at the angle of 45° in relation to the substrate axes, can be made by a more accessible ion-exchange technology with a selective burial, which envisages that at the burial stage the masking layer covers half of the surface of the waveguide [4, 6, 7].

Formation of the asymmetric waveguide channel is carried out in two stages. At the first stage there is an introduction of ions of Ag^+ due to the thermal ion exchange of $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ into the glass substrate through a gap in the mask, which covers the surface of the substrate placed in $AgNO_3$ melt. At the second stage a selective burial of the channel is done by application of voltage to the substrate, which is located in $NaNO_3$ melt. At this stage, the mask deposited on the glass covers a part of the surface over the channel, formed during the first stage.

The results of modeling of formation of the asymmetric channel in glass for construction of polarization converters are presented in fig. 2. It demonstrates distribution of the refraction index of the waveguide channel after a thermal ion exchange and after its selective burial with a mask, covering half of the surface of the glass substrate over the waveguide. Calculations were done by means of solving of a two-dimensional non-linear equation of diffusion, and, as a result, a spatial distribution of the refraction index forming the waveguide, was determined, which depended on concentration of Ag^+ ions introduced in the glass substrate.

The operating principle of the polarization converter can be explained with account of the specific features of polarization of the modes of the asymmetric waveguide in two of its configurations — the one, cov-

ered by a film, and the one with an air cladding. Calculation of the modes of the waveguide was done by solving of the vector wave equation [8].

Waveguide parameters:

- Refraction index of the substrate — 1.5003;
- The maximal increment of the refraction index of the waveguide — 0.03;
- Refraction index of the cladding layer — 1 or 1.5003;
- Level of arrangement of the geometrical centre of the waveguide in relation to the border of the substrate with the air (in case of approximation of the profile of the waveguide by two-dimensional Gaussian function) — 2.5 μm ;
- Working wavelength — 1.55 μm .

Fig. 3 presents polarizations of the fundamental modes of the waveguide covered with a film. The polarization modes are shown as a distribution of the vector of intensity of the electric field in the cross-section of the waveguide. Apparently, they are linearly polarized and directed along and across of the long and the short parts of section of the waveguide channel.

Fig. 4 presents polarizations of the fundamental modes of the waveguide with an air cladding layer. In this case the polarizations are linear, but they are oriented as parallel and perpendicular to the section border of the substrate with the air environment, i.e. they are quasi-TE and quasi-TM modes. The reason for such orientation of the polarizations consists exactly in the affinity of the air layer to the waveguide channel.

The angle of a rotation of polarization in relation to axis y is calculated under the following formula:

$$\tan(\theta) = \frac{\iint_{S_1} n^2(x, y) E_x(x, y) dx dy}{\iint_{S_1} n^2(x, y) E_y(x, y) dx dy},$$

where $n(x, y)$ — distribution of the refraction index in the cross-section of the waveguide, $E_x(x, y)$ and $E_y(x, y)$ — cross-section components of distribution of the vector of intensity of the electric field of the mode of the waveguide. Integration is carried out on all the area of the localization of the waveguide mode. For the specified parameters of the waveguide covered with a film, the calculated values of the angle of a rotation of polarization were -42.4° for the first mode of the waveguide and 47.6° for the second mode. For the waveguide with an air cladding layer the angle of the rotation was 0.5° for the first mode and -89.5° for the second mode.

The scheme of the polarization converter shown in fig. 1 is based on evolution of the mode of the waveguide [3]. According to the base version of the method, it is necessary to transform adiabatically one form of the cross-section of the channel of the

waveguide into another one. However, in relation to the considered waveguide another way is also possible — not to turn the form of the cross-section of the channel itself along axis z , but leave it invariable and vary smoothly the distribution of the refraction index of the cladding by axis x , along the waveguide, as shown in fig. 1. Such a waveguide scheme will have the properties of a quarter-wave plate transforming a linear TE- or TM-polarization of radiation into a circular one.

Calculation of the evolution of transformation of the mode was done by a full vector beam propagation method. The results of the calculation: the polarizing transformation of TE₀- or TM₀-mode into the circular-polarizing radiation was accompanied by the introduced losses of energy of the optical radiation of 0.5 dB at the length of the device of 20 mm. During development of the converter and selection of its parameters, the dependence of the adiabatic evolution of the mode on the mode double refraction of the waveguide was taken into account.

Conclusion

Thus, as a result of the carried out research a new method was proposed and substantiated for development of an integrated optical converter of polarization on the basis of a waveguide with an asymmetric form of the cross-section of the channel using the evolution of the mode of the waveguide. Because of their operating principle such converters are the broadband ones.

The work was done with support of RFFI grant 16-48-230392 p_a.

References

1. Sohler W., Hu H., Ricken R., Quiring V. Integrated optical devices in lithium niobate, *Optics and Photonics News*, 2008, vol. 19, no. 1, pp. 24—31.
2. van der Tol J. J. G. M., Felicetti M., Smit M. K. Increasing tolerance in passive integrated optical polarization converters, *J. Lightwave Technology*, 2012, vol. 30, no. 17, pp. 2884—2889.
3. Watts M. R., Haus H. A. Integrated mode-evolution based polarization rotators, *Optics Letters*, 2005, vol. 30, no. 2, pp. 138—140.
4. Jordana E., Ghibaudoa E., Boucharda A. et al. Design of a waveguide with optics axes tilted by 45° and realized by ion-exchange on glass, *Proc. of SPIE*, 2016, vol. 9750. P. 975009.
5. Meany T., Gräfe M., Heilmann R., Perez-Leija A. et al. Laser written circuits for quantum photonics, *Laser & Photonics Reviews*, 2015, no. 4, pp. 363—384.
6. Tervonen A. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review / A. Tervonen, B. R. West, S. Honkanen, *Optical Engineering*, 2011, vol. 50, no. 7, pp. 071107-1—071107-15.
7. Nikitin V. A., Yakovenko N. A. *Elektrostimulirovannaya migratsia ionov v integralnoi optike*. Krasnodar: KubSU, 2013. 245 p. (in Russian).
8. Lüsse P., Stuwe P., Schüle J., Unger H. G. Analysis of vectorial mode fields in optical waveguides by a new finite difference method, *J. Lightwave Technology*, 1994, vol. 12, pp. 487—494.

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

УДК 621.382.323;538.911

DOI: 1017587/nmst.19.649-657

М. В. Ревин, нач. лаб., e-mail: revinmaxim@gmail.com, **Э. А. Коблов**, инж. 2 кат., e-mail: edwardkoblov@gmail.com, **Д. С. Смотрин**, инж. 2 кат., e-mail: 79200604604@yandex.ru, **В. А. Иванов**, вед. инж.-технолог, e-mail: episalut@mail.ru, **А. П. Котков**, канд. хим. наук, нач. отделения, e-mail: saluthps@mail.ru, ОАО "НПП "Салют", Нижний Новгород, 603950, Россия, **В. М. Данильцев**, канд. физ.-мат. наук., науч. сотр., e-mail: danil@ipmras.ru, **О. И. Хрыкин**, науч. сотр., e-mail: khrykin@ipmras.ru, **М. Н. Дроздов**, канд. физ.-мат. наук., ст. науч. сотр., e-mail: drm@ipmras.ru, **П. А. Юнин**, канд. физ.-мат. наук., науч. сотр., e-mail: yunin@ipmras.ru, **Л. Д. Молдавская**, канд. физ.-мат. наук., науч. сотр., e-mail: lmd@ipmras.ru, **В. И. Шашкин**, д-р физ.-мат. наук, зав. отдела, e-mail: sha@ipmras.ru, Институт физики микроструктур РАН, Нижегородская обл., д. Афонино, 603087, Россия

ТРАНЗИСТОРНЫЕ ПСЕВДОМОРФНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ (Al-In-Ga)As, ВЫРАЩЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Поступила в редакцию 16.05.2017

Методом металлоорганической газофазной эпитаксии в оригинальной ростовой установке выращены псевдоморфные гетероструктуры на основе твердых растворов (Al-In-Ga)As, предназначенные для изготовления СВЧ рHEMT-транзисторов. Исследованы структурные, оптические и электрофизические характеристики данных гетероструктур. Показано, что полученные рHEMT-гетероструктуры по своим характеристикам не уступают аналогичным структурам, выращенным методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Ключевые слова: арсенид галлия, металлоорганическая газофазная эпитаксия, псевдоморфные гетероэпитаксиальные структуры A_3B_5 , полевой транзистор, рHEMT

Введение

Основу элементной базы современной сверхвысокочастотной (СВЧ) микроэлектроники составляют транзисторы с высокой подвижностью электронов. В последние 20 лет широкое распространение получили рHEMT-транзисторы (*pseudomorphic High Electron Mobility Transistors*) на основе псевдоморфной гетероструктуры AlGaAs/InGaAs/GaAs с растянутым слоем InGaAs. Такие структуры позволяют повысить подвижность электронов при относительно большой их концентрации в квантовой яме InGaAs [1]. Следует заметить, что базовой технологией эпитаксиального роста псевдоморфных гетероструктур для производства рHEMT-транзис-

торов являлся метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [2–4]. Это положение дел сохранялось до недавнего времени [4], несмотря на то что уже достаточно давно появлялись отдельные сообщения об успешном использовании метода металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) для изготовления транзисторных структур [5, 6]. Хорошо известно, что метод МОГФЭ в технологии гетероструктур на основе AlGaAs/GaAs с самого начала был в роли отстающего и догоняющего. Ранние свидетельства этому можно найти в классической работе [7]. Положение начало меняться около 10 лет назад, когда появление коммерчески доступных сверхчистых исходных прекурсоров и финишных систем очистки технологических газов

(водорода, азота и арсина), которые используются для роста, привели к первому заметному успеху метода МОГФЭ в получении квантово-размерных гетероструктур с "качеством, как в МПЭ" [8]. В этой работе было проведено детальное исследование режимов эпитаксиального роста и оптимальных ориентаций подложек, а также дано описание методик подготовки ростовой установки к реализации высококачественных квантово-размерных структур на основе AlGaAs/GaAs, имеющих субмиллиэлектронвольтовую линию низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) и подвижность квазидвумерных электронов, равную более $1,4 \cdot 10^6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при температуре $T < 4,2 \text{ К}$. Успех технологии МОГФЭ был закреплен в последующей работе [9], где было показано, что лишь при условии достижения уровня посторонних примесей в реакторе "суущественно меньше 1 ppb" (1 молекула примеси на более чем 10^9 молекул парогазовой смеси) обеспечивается сопоставимое с МПЭ качество структур с квантовыми ямами GaAs в AlGaAs. Следует заметить, что для достижения рекордных результатов в работах [8, 9] были использованы наиболее чистые прекурсоры и системы финишной очистки. В данной работе используются методики работ [8, 9] для разработки собственной технологии металлоорганической газофазной эпитаксии пониженного давления качественных СВЧ *pHEMT*-гетероструктур AlGaAs/InGaAs/GaAs с применением доступных отечественных прекурсоров. Обсуждаются режимы роста гетероструктур в условиях МОГФЭ, детально анализируются их структурные, оптические и транспортные свойства.

Методика

Выращивание *pHEMT*-гетероструктур на основе твердых растворов (Al, In, Ga)As осуществляли в оригинальной установке металлоорганической газофазной эпитаксии с горизонтальным кварцевым реактором с индукционным нагревом.

Источниками элементов третьей группы (Ga, Al, In) выступали их метильные производные квалификации 5N: триметилгаллий (ТМГ), триметилалюминий (ТМА) и триметилиндий (ТМИ). Источником мышьяка являлся арсин (AsH_3) квалификации 6N4, источником легирующей примеси *n*-типа (Si) — газовая смесь моносилана (SiH_4) с водородом. Перечисленные выше высокочистые гидридные газы и металлоорганические соединения, за исключением ТМИ, произведены в ОАО "НПП "Салют". ТМИ, как коммерчески доступный продукт, приобретен в ЗАО "Элма-Хим" (г. Зеленоград). В качестве газа-носителя использовали водород, который подвергался многоступенчатой глубокой очистке от влаги, кислорода и механи-

ческих примесей. Рабочее значение точки росы водорода в процессе эпитаксиального роста не превышало — 100°C . Подложечным материалом служили пластины монокристаллического полупроводникового арсенида галлия, разориентированные относительно плоскости (100) на 2° в направлении [110], производства компании AXT Inc. (США).

Образцы *pHEMT*-гетероструктур выращивали в условиях непрерывного роста при температуре 670°C и давлении 100 мбар. Значение температуры роста выбирали из условия компромисса между оптимальными температурами роста эпитаксиальных слоев (ЭС) GaAs, AlGaAs и InGaAs, отличающимися друг от друга более чем на 100°C [10]. Скорости роста ЭС GaAs, AlGaAs и InGaAs составляли 0,23, 0,30 и 0,28 нм/с соответственно, молярное соотношение $\text{V/III} \approx 500$.

С помощью послойного анализа методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС, TOF SIMS 5) изучали распределение элементного состава по глубине для слоев и гетероэпитаксиальных структур в зависимости от условий формирования. Методом рентгеновской дифрактометрии (РД, дифрактометр *Bruker D8 Discover*), исследовали структурные свойства образцов — толщины слоев, составы твердых растворов, степень остаточных упругих напряжений. Концентрацию и подвижность носителей тока определяли с помощью эффекта Холла в геометрии Ван-Дер-Пау. Параметры двумерного электронного газа (ДЭГ), — плотность и подвижность носителей заряда, — определяли с помощью эффекта Холла в геометрии Ван-Дер-Пау при комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота (77 К). Регистрацию профиля концентрации носителей заряда по глубине структуры осуществляли методом вольт-фарадных характеристик. Измерение проводили на алюминиевых контактах, напыленных вакуумно-термическим методом с предварительным стравливанием n^+/n -GaAs слоя.

Оптическое качество образцов исследовали методом фотолюминесценции. Для возбуждения ФЛ был использован непрерывный лазер Nd YAG, излучающий на длине волны 532 нм. Регистрация ФЛ осуществлялась с использованием двойного решеточного спектрометра с разрешением 0,3 нм и CCD-камеры. Мощность излучения накачки варьировалась от 50 мкВт до 2 мВт. Возбуждающий лазер фокусировался в пятно диаметром 50 мкм. Температура измерений составляла $T = 4,2 \text{ К}$.

Эксперимент

На начальной стадии отработки технологии псевдоморфных гетероструктур были выращены толстые ($\sim 10 \text{ мкм}$) контрольные эпитаксиальные

слои GaAs и измерены их электрофизические характеристики. Данные измерений холловских характеристик указывали, что образцы имеют электронный тип проводимости при концентрации носителей тока $< 10^{14} \text{ см}^{-3}$. ВИМС-анализ показал отсутствие фоновых примесей в эпитаксиальных слоях на уровне предела обнаружения метода (10^{16} см^{-3}). В дальнейшем условия роста приборных *pHEMT*-гетероструктур были аналогичными.

Для измерения подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях GaAs были выращены образцы с низким уровнем легирования. При толщине 10 мкм низколегированного ($N = (2...3) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$) GaAs, подвижность электронов при 300 К составляла 8200...8500 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, при 77 К — 120 000...160 000 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Приборные *pHEMT*-гетероструктуры выращивали двух типов — с односторонним (*Single*) и двусторонним (*Double*) объемным (селективным) легированием. Гетероструктуры содержали чередующиеся слои GaAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ и стоп-слоем AlAs. Мольные доли компонентов в тройных соединениях составляли: $x = 0,27$ и $y = 0,18$. Ширина квантовой ямы (КЯ) ($\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$) варьировалась в пределах 12...14 нм, толщина нелегированного спейсерного слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 2,5...3 нм. Толщина сглаживающего слоя GaAs на границе между спейсерным слоем $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и КЯ $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ не превышала 3 нм. Со стороны подложки, вслед за буферным слоем GaAs в конструкцию гетероструктур была включена сверхрешетка AlGaAs/GaAs. Функция барьерного слоя AlGaAs, ограничивающего канал снизу, состояла в предотвращении перетекания электронов в буфер GaAs при высоких напряжениях на затворе транзистора.

Результаты и обсуждение

Исследование образцов методом ВИМС подтверждает формирование в гетероструктуре заявленных слоев, низкое содержание фоновых примесей ($< 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Результаты послойного ВИМС-анализа для одной из выращенных в рамках данной работы на оригинальной установке МОГФЭ с модифицированным реактором *Double pHEMT*-гетероструктур приведены на рис. 1 (см. третью сторону обложки). Количественный анализ состава слоев и концентрации легирующей примеси методом ВИМС был проведен на

основе калибровки масс-спектрометра по тестовым образцам в соответствии с методиками, описанными в работах [11, 12]. Для оценки резкости гетеропереходов была проведена процедура реконструкции профилей ВИМС с учетом функции разрешения метода по глубине, методика описана в работах [13—16]. Параметры функции разрешения оценивали путем моделирования взаимодействия распыляющих ионов с GaAs в программе *SRIM* [17], шероховатость поверхности структур измеряли на интерференционном микроскопе белого света *Talysurf CCI 2000* (не более 0,6 нм для кадра размером $1 \times 1 \text{ мм}$). При реконструкции были получены следующие значения для резкости гетеропереходов в выращенной методом МОГФЭ структуре: 1,2 нм для Al, 2 нм для In и Si. Эти значения сопоставимы с характерными значениями, полученными для аналогичной коммерческой структуры, выращенной методом МПЭ: 1 нм для Al; 1,5 нм для Si и 2 нм для In. Резкость гетеропереходов, полученная в данной работе для гетероструктур, выращенных методом МОГФЭ, является вполне приемлемой и лишь немногим уступает резкости переходов в структурах, выращенных методом МПЭ.

Анализ структур методом рентгеновской дифрактометрии показывает отсутствие релаксации на всех этапах роста гетероэпитаксиальных *pHEMT*-структур, что говорит о верности выбранного дизайна и условий роста. На рис. 2 приведена кривая дифракционного отражения *pHEMT*-структуры в

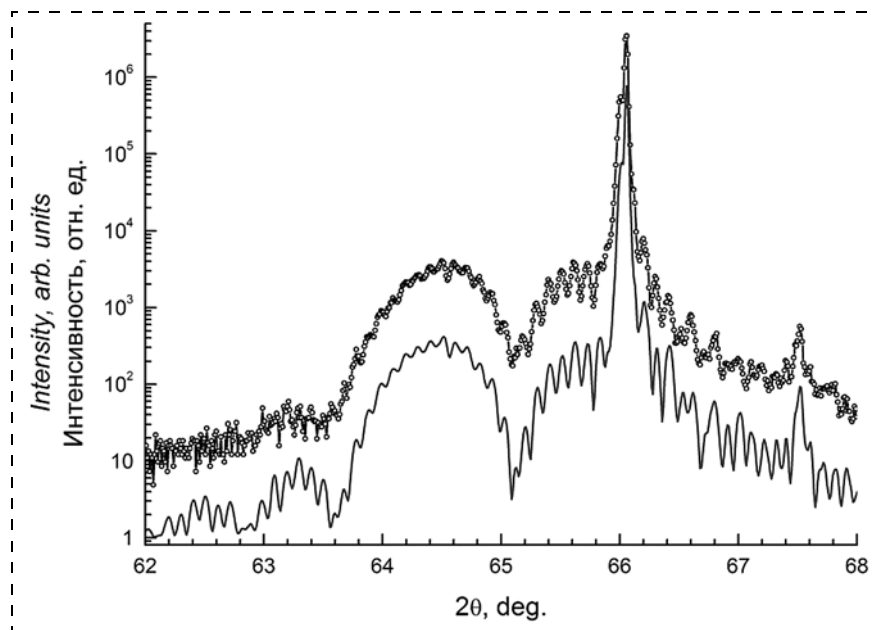


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения вблизи рефлекса (004) подложки GaAs для *pHEMT*-гетероструктуры, выращенной методом МОГФЭ: точки — эксперимент, линия — расчет в соответствии с ростовой спецификацией

Fig. 2. X-ray diffraction curves for the GaAs (004) reflection for a *pHEMT*-heterostructure grown by MOVPE: points — experiment, line — calculation in accordance with the growth specification

области рефлекса (004) подложки GaAs. Точками показана экспериментальная кривая, линией — рассчитанная кривая дифракционного отражения для модели гетероструктуры, заданной в соответствии с ростовой спецификацией. Хороший контраст осцилляций и совпадение между рассчитанной и экспериментальной кривыми говорит о хорошем кристаллическом качестве структуры, резкости гетеропереходов и соответствии толщин и составов слоев в структуре заданным значениям. На дифракционной кривой явно виден широкий интенсивный пик от слоя InGaAs, позволяющий определить его толщину и состав: $h = 13 \pm 1$ нм и $y = 17 \pm 0,5$ % InAs соответственно. Полученные значения хорошо совпадают с ростовой спецификацией и результатами количественного ВИМС-анализа с учетом процедуры реконструкции.

Было проведено также исследование спектров ФЛ *pHEMT*-гетероструктур AlGaAs/InGaAs/GaAs с двусторонним легированием. Спектры ФЛ при разной мощности возбуждения для одной из структур показаны на рис. 3 (см. третью сторону обложки). Наблюдаются пики, связанные с оптическими переходами в различных слоях образца, что

подтверждает высокое структурное качество слоев. Линии 1 и 2 связаны с рекомбинацией неравновесных носителей заряда в квантовой яме InGaAs. Линия 1 соответствует основному переходу $e1-h1$, линия 2 — переходам из возбужденных состояний в квантовой яме. Оценка значения концентрации In в КЯ согласуется со спецификацией и результатами РД и ВИМС-анализа. При увеличении мощности возбуждения максимум линии 1 смещается в коротковолновую область вследствие увеличения числа носителей в квантовой яме. Зависимость интенсивности этой линии от мощности излучения накачки близка к линейной, что указывает на незначительное влияние безызлучательной рекомбинации в канале *pHEMT*-гетероструктуры. Комплекс линий вблизи 1,5 эВ соответствует процессам рекомбинации в буферных слоях GaAs. Наблюдаются линии излучения экситонов 1,51 эВ (5), линия 1,49 эВ (4), связанная с переходом зона — акцептор, вовлекающим остаточную примесь углерода (4), а также фоновая реплика перехода зона — акцептор 1,45 эВ (3). Линия 6 хорошо соответствует расчетным значениям оптических переходов в сверхрешетке GaAs/Al_{0,27}Ga_{0,73}As с

Подвижность μ_e и концентрация n_s электронов в образцах двусторонне легированных *pHEMT*-гетероструктур

AlGaAs/InGaAs/GaAs, полученных методами МОГФЭ и МПЭ.

Сравнение результатов настоящей работы с литературными данными

*Mobility μ_e and concentration n_s of the electrons in the samples of the double doped *pHEMT*-heterostructures of AlGaAs/InGaAs/GaAs received by MOVPE and MBE methods.
Comparison of the results of the present work with the literature data*

№ образца <i>№ of samples</i>	Метод выращивания <i>Method of growing</i>	Тип легирования <i>Type of doping</i>	$T = 300$ К		$T = 77$ К		Источник <i>Source</i>
			$n_s, 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	$\mu_e, \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$n_s, 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	$\mu_e, \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	
ES-52	МОГФЭ <i>MOVPE</i>	Объемное легирование <i>Selective doping</i>	2,69	6970	2,80	23 000	Данная работа <i>The given work</i>
ES-60			2,67	7420	2,96	23 700	
ES-66			3,15	7020	3,34	21 600	
ES-67			3,62	6660	3,71	18 780	
ES-77			3,53	7330	3,37	24 750	
1	МПЭ <i>MBE</i>	Объемное легирование <i>Selective doping</i>	2,88	6350	2,80	20 000	[2]
2			3,26	5900	3,18	18 800	
3		δ -легирование <i>δ-doping</i>	3,00	6500	2,96	24 000	
4			3,36	6000	3,06	21 000	
316	МПЭ <i>MBE</i>	δ -легирование <i>δ-doping</i>	3,4	5870	3,6	12 700	[3]
320			3,0	6860	3,1	16 800	
328			2,2	7500	2,4	21 000	
1	МОГФЭ <i>MOVPE</i>	δ -легирование <i>δ-doping</i>	2,1	7300			[5]
2	МОГФЭ <i>MOVPE</i>	δ -легирование <i>δ-doping</i>	3,57	4434	3,14	23 753	[6]

толщиной слоев 3 нм. Для сравнения был измерен спектр ФЛ коммерческой *pHEMT*-гетероструктуры AlGaAs/InGaAs/GaAs с двусторонним легированием, выращенной методом МПЭ, с аналогичными параметрами слоя InGaAs. Интенсивности и полуширины пиков ФЛ от слоя InGaAs и буферных слоев GaAs исследуемой структуры, выращенной методом МОГФЭ, не уступают параметрам спектра ФЛ структуры, выращенной методом МПЭ.

Для измерения параметров ДЭГ в контрольных процессах выращивали образцы *pHEMT*-гетероструктур без контактного слоя n^+ -GaAs. Для проведения холловских измерений толщина верхнего барьерного слоя *n*-GaAs в тестовых структурах была увеличена до 35 нм. Измеренные значения параметров тестовых *pHEMT*-гетероструктур приведены в таблице.

Из приведенных в таблице данных следует, что псевдоморфные гетероструктуры с высокой подвижностью электронов, выращенные в данной работе, по электрофизическим параметрам не уступают лучшим образцам, выращенным методами МПЭ. Аналогичные рассмотренным в работе *pHEMT*-структуры с контактным слоем были использованы в дальнейшем для изготовления макетов транзисторов.

Выводы

В оригинальной установке металлоорганической газовой эпитаксии с модифицированным реактором выращены образцы гетероструктур на основе твердых растворов (In-Al-Ga)As для изготовления *pHEMT*-транзисторов. Выращенные гетероструктуры имеют высокую подвижность электронов: $6700...7400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (при 300 К) и $18\,700...23\,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (при 77 К) при поверхностной концентрации носителей $(2,7...3,7) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. По структурным, морфологическим, электрофизическим и другим параметрам гетероструктуры не уступают аналогичным образцам, выращенным методами МПЭ в России и МОГФЭ за рубежом.

В работе использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН "Физика и технология микро- и наноструктур". Работа выполнена в рамках госконтракта № 13411.1006899.11.046 от 26.11.2013 г. Минпромторга России и договора № 21-10-2015/246 от 21 октября 2015 г.

Список литературы

1. Ковалев А. Н. Транзисторы на основе полупроводниковых гетероструктур. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 364 с.
2. Егоров А. Ю., Гладышев А. Г., Никитина Е. В. и др. Двухканальные псевдоморфные HEMT-гетероструктуры

InGaAs/AlGaAs/GaAs с импульсным легированием // ФТП. 2010. Т. 44, вып. 7. С. 950—954.

3. Васильевский И. С., Галиев Г. Б., Климов Е. А. и др. Электрофизические и структурные свойства двусторонне δ -легированных PHEMT-гетероструктур на основе AlGaAs/InGaAs/AlGaAs // ФТП. 2008. Т. 42, вып. 9. С. 1102—1109.

4. Pelzel R. A Comparison of MOVPE and MBE Growth Technologies for III-V Epitaxial Structures // CS MANTECH Conference, May 13th—16th, 2013, New Orleans, Louisiana, USA. P. 105—108.

5. Jeon Y. J., Jeong Y. H., Kim B., et. al. DC and RF Performance of LP-MOCVD Grown $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.15-0.28$) P-HEMT with Si-Delta Doped GaAs Layer, IEEE Electron Device Lett. 1995. Vol. 16. P. 563—565.

6. Huang J. C., Wei-Chou H. A., Lee C. S., et. al. Temperature-dependent characteristics of enhancement/depletion-mode double delta-doped AlGaAs/InGaAs pHEMTs and their monolithic DCFL integrations // Solid-State Electronics. 2007. Vol. 51. P. 882—887.

7. The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy / Ed. By E. H. C. Parker. Plenum Press, NY, 1985. 686 p.

8. Pelucchi E., Moret N., Dwir B., et. al. Sub-meV photoluminescence linewidth and $>10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ electron mobility in AlGaAs/GaAs quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy on slightly misoriented substrates // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 99. 093515.

9. Dimastrodonato V., Mereni L. O., Young R. J., Pelucchi E. AlGaAs/GaAs/AlGaAs quantum wells as a sensitive tool for the MOVPE reactor environment // Journal of Crystal Growth. 2010. Vol. 312. P. 3057—3062.

10. Мармалюк А. А. Закономерности образования трехкомпонентных твердых растворов в условиях МОС-гидридной эпитаксии // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2005. № 1. С. 17—23.

11. Дроздов М. Н., Дроздов Ю. Н., Новиков А. В. и др. Количественная калибровка и послойный анализ концентрации германия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии // ФТП. 2014. Т. 48, вып. 8. С. 1138—1146.

12. Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н., Данильцев В. М. и др. Анализ состава твердых растворов (Al, Ga)As методами вторично-ионной масс-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии // ФТП. 2012. Т. 46, вып. 11. С. 1419—1423.

13. Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н., Новиков А. В. и др. Послойный анализ структур с дельта-слоями методом ВИС с учетом функции разрешения по глубине TOF. SIMS-5 // Поверхность. РСНИ. 2012. № 7. С. 26—30.

14. Юнин П. А., Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н. и др. Исследование многослойных полупроводниковых SiGe структур методами рентгеновской дифрактометрии, малоугловой рефлектометрии и масс-спектрометрии вторичных ионов // ФТП. 2013. Т. 47, вып. 12. С. 1580—1585.

15. Юнин П. А., Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н. и др. Использование связанных параметров в рентгенодифракционном анализе многослойных структур с учетом времени роста слоев // ЖТФ. 2014. Т. 84, вып. 3. С. 94—98.

16. Yunin P. A., Drozdov Y. N., Drozdov M. N., et. al. Quantitative SIMS depth profiling of Al in AlGaIn/AlN/GaN HEMT structures with nanometer-thin layers // Surf. Interface Anal. 2017. V. 49. P. 117—121.

17. Ziegler J. F., Biersak J. P., Ziegler M. D. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter. Chester: SRIM Co., 2008.

M. V. Revin, Head of the Laboratory, revinmaxim@gmail.com,
E. A. Koblov, Engineer of the 2nd category, edwardkoblov@gmail.com,
D. S. Smotrin, Engineer of the 2nd category, demon77728@yandex.ru,
V. A. Ivanov, Leading Engineer-Technologist, episalut@mail.ru,
A. P. Kotkov, Ph. D., Head of Department, saluthps@mail.ru,
 JSC "SPE "Salut", Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation,
V. M. Daniltsev, Ph. D., Researcher, danil@ipmras.ru,
O. I. Khrykin, Researcher, khrykin@ipmras.ru,
M. N. Drozdov, Ph. D., Senior Researcher, drm@ipmras.ru,
L. D. Moldavskaya, Ph. D., Researcher, lmd@ipmras.ru,
P. A. Yunin, Ph. D., Researcher, yunin@ipmras.ru,
V. I. Shashkin, Ph. D., Head of Department, sha@ipmras.ru,
 Institute for Physics of Microstructures of Russian Academy of Sciences, Afonino, 603087,
 Russian Federation

Corresponding author:

Yunin Pavel A., Ph. D., Researcher, Institute for Physics of Microstructures of Russian Academy of Sciences, Afonino, 603087, Russian Federation, e-mail: yunin@ipmras.ru

(Al-In-Ga)As pHEMT-Heterostructures Grown by the Method of Metalorganic Vapour Phase Epitaxy

Received on May 16, 2017

Accepted on June 30, 2017

(Al-In-Ga)As pseudomorphic high electron mobility transistor (pHEMT) heterostructures have been grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) using original growth facility. Samples with single and double selective doping were obtained. Structural and electric characteristics of the grown samples were studied. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) and x-ray diffractometry (XRD) techniques were employed to demonstrate high crystalline and structural quality of grown samples. The obtained results were confirmed by investigations of photoluminescence (PL) spectra. The electron mobility value up to $7500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ with carrier concentration about $3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ was obtained for double-doped pHEMT structure grown by MOVPE. The comprehensive study has been shown that electrical and structural properties of pHEMT structures grown in modified original MOVPE facility are not worse than characteristics of analogous samples grown by molecular beam epitaxy technique.

Keywords: field-effect transistor, gallium arsenide, metalorganic vapour phase epitaxy, pseudomorphic high electron mobility transistor, heteroepitaxial A3B5 structures

For citation:

Revin M. V., Koblov E. A., Smotrin D. S., Ivanov V. A., Kotkov A. P., Daniltsev V. M., Khrykin O. I., Drozdov M. N., Moldavskaya L. D., Yunin P. A., Shashkin V. I. (Al-In-Ga)As pHEMT-Heterostructures Grown by the Method of Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 649–657.

DOI: 10.17587/nmst.19.649-657

Introduction

The transistors with high electron mobility form the foundation of the element base of the microwave microelectronics; very wide-spread are the pHEMTs (*pseudomorphic High Electron Mobility Transistors*) on the basis of the pseudomorphic heterostructure of AlGaAs/InGaAs/GaAs with a stretched layer of InGaAs. Such structures allow us to raise the mobility of the electrons, if their concentration in a quantum well of InGaAs [1] is big enough. It is necessary to point out, that the basic technology for the epitaxial growth of the pseudomorphic heterostructures for manufacture of

the pHEMTs was the molecular beam epitaxy (MBE) [2–4]. This state of affairs remained [4] despite the fact that already long time ago there were separate messages concerning the successful use of the metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE) for manufacture of the transistor structures [5, 6]. It is well-known, that in the technology of the heterostructures based on AlGaAs/GaAs the method of MOVPE played both the backward and the leading roles. Early testimonies to this can be found in [7]. The situation began to change about 10 years ago, when superpure initial precursors and finishing systems for cleaning of the technological gases (hydrogen, nitrogen and arsine), which

are used for growth, became commercially available, and led to the first success of MOVPE in obtaining of the quantum-dimensional heterostructures with "the quality as in MBE" [8]. Research was done of the modes of the epitaxial growth and optimal orientations of the substrates, as well as a description of preparation of the growth facilities for realization of the high-quality quantum-dimensional structures on the basis of AlGaAs/GaAs, having a sub-millielectronvolt line of the low-temperature photoluminescence (PL) and carrier mobility more than $1.4 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at temperature $T < 4.2 \text{ K}$. Success of MOVPE was presented in [9], where it was shown, that only achievement of the level of extraneous impurities in a reactor of "essentially less than 1 ppb" (1 molecule of an impurity per more than 10^9 molecules of the vapor-gas mixture) would ensure comparable with MBE quality of the structures with the quantum wells of GaAs in AlGaAs. It is necessary to point out, that in [8, 9] for achievement of the record results the purest precursors and systems of finishing cleaning were used.

The given work uses techniques [8, 9] for development of the own technology of low pressure metal-organic vapor-phase epitaxy of the qualitative microwave pHEMT AlGaAs/InGaAs/GaAs heterostructures employing the available domestic precursors. The modes of MOVPE growth of the heterostructures are discussed. Their structural, optical and transport properties are analyzed in detail.

Technique

Growth of pHEMT-heterostructures on the basis of solid solutions (Al, In, Ga)As was carried out in the facility for the metal-organic vapor-phase epitaxy with a horizontal quartz reactor with induction heating.

The sources of the elements of the third group (Ga, Al, In) were their methyl derivative of 5N qualifications: trimethyl gallium (TMG), trimethyl aluminum (TMA) and trimethyl indium (TMI). The source of arsenic was arsine (AsH_3) of 6N4 qualification, the source of the doping impurity of *n*-type (Si) was the gas mix of monosilane (SiH_4) with hydrogen. The enumerated high-clean hydride gases and metal-organic compounds, except for TMI, were made in NPP Salut Co. TMI as a commercially available product was acquired in Elma-Chim Co. (Zelenograd). The hydrogen was used as a gas-carrier, which was subjected to a multi-stage deep cleaning of moisture, oxygen and mechanical impurities. The working value of the dew-point of hydrogen during the epitaxial growth did not exceed -100°C . Monocrystal semi-insulating gallium arsenide 2-inch wafers, misorientated in relation to the plane (100) by 2° in [110] direction, product of AXT Inc. (USA) were used as a substrates.

The samples of pHEMT-heterostructures were grown in the conditions of continuous growth at 670°C and pressure of 100 mBar. The value of the growth temperature was selected as a compromise between the optimal temperatures for growth of the epitaxial layers (EL) of GaAs, AlGaAs and InGaAs, differing from each other by more than 100°C [10]. The growth rates of EL of GaAs, AlGaAs and InGaAs were 0.23, 0.30 and 0.28 nm/s , the V/III mole relation ~ 500 .

By means of the secondary ion mass-spectrometry depth profiling (SIMS, TOF SIMS 5) the depth-distribution of the elements for the layers and heteroepitaxial structures depending on the formation conditions was studied. By means of X-ray diffractometry (XRD, Bruker D8 Discover diffractometer) the structural properties of the samples — thickness of the layers, compositions of the solid solutions, degree of the residual elastic stresses, were investigated. Parameters of the two-dimensional electronic gas (2DEG) — density and mobility of the charge carriers, were determined by the Hall effect measurements in van der Pauw geometry at 300 K and temperature of liquid nitrogen (77 K). Recording of the profile of the concentration of the charge carriers by the depth of the structure was carried out by the method of capacity-voltage characteristics. The measurement was done on the vacuum-thermally sputtered aluminum contacts, with a preliminary etching of n^+/n -GaAs layer.

The optical quality of the samples was investigated by photoluminescence spectroscopy. For excitation of photoluminescence, Nd YAG continuous laser radiating on the wavelength of 532 nm was used. PL was recorded with the use of a double grating spectrometer with resolution of 0.3 nm and CCD detector. The power of the pumping radiation varied from $50 \mu\text{W}$ up to 2 mW. The laser was focused in a spot with diameter of $50 \mu\text{m}$. The temperature of measurements was 4.2 K.

Experiment

At the initial stage of development of the technology of pseudomorphous heterostructures thick ($\sim 10 \mu\text{m}$) control epitaxial layers of GaAs were grown and their electrophysical characteristics were measured. The Hall characteristics testified, that the samples had the electronic type of conductivity at the concentration of carriers $< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. SIMS analysis demonstrated absence of the background impurities in the epitaxial layers at the detection limit level of the method (10^{16} cm^{-3}). The subsequent conditions for the growth of the pHEMT-heterostructures were similar.

For measurement of the mobility of the charge carriers in the epitaxial layers of GaAs some samples were grown with a low doping level. At the thickness

of 10 μm of a low-doped ($N = (2...3) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) GaAs, the mobility of the electrons at 300 K was $8200...8500 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, at 77 K — $120\,000...160\,000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

The pHEMT heterostructures were grown of two types — with a single and double bulk (selective) doping. The heterostructures contained alternating layers of GaAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ and a stop layer of AlAs. The mole fractions of the components in triple compounds were: $x = 0.27$ and $y = 0.18$. The width of the quantum well (QW) ($\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$) varied within the limits of 12–14 nm, the thickness of the undoped spacer layer of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ was 2.5–3 nm. The thickness of the smoothing layer of GaAs on the border between the spacer layer of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and QW of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ did not exceed 3 nm. From the side of the substrate, next to the buffer layer of GaAs, a superlattice of AlGaAs/GaAs was included in the design of the heterostructures. The function of the barrier layer of AlGaAs limiting the channel from below consisted in prevention of the electrons overflow into GaAs buffer at high voltages on the transistor gate.

Results and discussion

Research of the samples by SIMS method confirms formation of the declared layers in the heterostructure and a low content of the background impurities ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). The results of the SIMS depth profiling for one of the double pHEMT-heterostructures grown in MOVPE facility with a modified reactor are presented in fig. 1 (see the 3-rd side of cover). The quantitative analysis of the composition of the layers and the concentration of the doping impurity was done by SIMS method on the basis of the mass spectrometer calibration of the test samples according to the techniques described in [11, 12]. For estimation of the sharpness of the heterojunctions a procedure for reconstruction of SIMS profiles with account of the depth resolution function was done, and the technique is described in [13–16]. The parameters of the depth resolution function were estimated by modeling of interaction of the sputtering ions with GaAs in SRIM program [17], the surface roughness of the structures was measured by means of *Talysurf CCI 2000* white light interference microscope (not more than 0.6 nm for a frame size of $1 \times 1 \text{ mm}$). As a result of a reconstruction the following values of heterojunction widths in the MOVPE grown structure were received: 1.2 nm for Al, 2 nm for In and Si. These values are comparable with the characteristic results received for a similar commercial structure, grown by MBE: 1 nm for Al, 1.5 nm for Si and 2 nm for In. The sharpness of the heterojunctions received in given work for the heterostructures grown

by MOVPE is acceptable and only slightly concedes to the one in MBE-grown structures.

Analysis of the structures by x-ray diffractometry shows absence of relaxation at all the stages of the growth of the heteroepitaxial pHEMT structures, which proves correctness of the selected design and the growth conditions. Fig. 2 presents a x-ray diffraction curves for GaAs (004) reflection of a pHEMT-structure. The points designate the experimental curve, the line — the calculated curve for the model set according to the growth specification. A good contrast of the oscillations and the coincidence between the curves confirms a good crystal quality of the structure, sharpness of the heterojunctions and correspondence of the thicknesses and compositions of the layers in the structure to the preset values. The diffraction curve has a wide intensive peak from the InGaAs layer, which allows us to measure its thickness and composition: $h = 13 \pm 1 \text{ nm}$ and $y = 17 \pm 0.5 \%$ of InAs, accordingly. The received values coincide well with the growth specification and the results of the quantitative SIMS-analysis taking into account the reconstruction procedure.

Also a research was done of the PL spectra of the pHEMT heterostructures of AlGaAs/InGaAs/GaAs with a double doping. The PL spectra for different powers of excitation for one of the structures are presented in fig. 3 (see the 3-rd side of cover). The peaks corresponding to the optical transitions in various layers of the sample are observed, which confirms high structural quality of the layers. Lines 1 and 2 are related to a recombination of the nonequilibrium charge carriers in the quantum well of InGaAs. Line 1 corresponds to the basic transition of $e1-h1$, and line 2 — to the transitions from the excited states in the quantum well. Estimation of the concentration of In in QW agrees with the specification and results of XRD and SIMS analysis. With an increase of the power of excitation the maximum of line 1 is shifted to the short-wave area due to the increase of the number of carriers in the quantum well. The dependence of the intensity of this line on the power of the pumping radiation is close to a linear one, which points to an insignificant influence of the non-radiative recombination in the channel of the pHEMT-heterostructure. The group of lines close to 1.5 eV corresponds to the recombination in the buffer layers of GaAs. We also observe the lines of emission of excitons of 1.51 eV (5), line of 1.49 eV (4) related to the band-acceptor transition involving the residual admixture of carbon (4), and also the phonon replica of the band-acceptor transition at 1.45 eV (3). Line 6 corresponds well to the calculated values of the optical transitions in the superlattice of GaAs/ $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{As}$ with the thickness of the layers of 3 nm. For comparison, the PL spectrum of the commercial pHEMT heterostructure of AlGaAs/InGaAs/GaAs with a double doping grown

by MBE method, with similar parameters of InGaAs layer was measured. The intensities and FWHMs of the PL peaks from the InGaAs layer and GaAs buffer layers of the investigated structure grown by MOVPE do not concede to the parameters of PL spectrum of the MBE-grown structure.

For measurement of the parameters of 2DEG in the control processes, samples of pHEMT-heterostructures were grown without a contact layer of n^+ -GaAs. For the Hall measurements the thickness of the top barrier layer of n -GaAs in the test structures was increased up to 35 nm. The measured values of the parameters of the test pHEMT-heterostructures are presented in the table.

The presented data testify that the pseudomorphous heterostructures with a high electron mobility obtained in this work by their electrophysical parameters do not concede to the best samples grown by MBE. The pHEMT-structures with a contact layer, similar to the ones considered in the work, are used for manufacturing of the transistor prototypes.

Conclusions

In an original facility for the metalorganic vapor phase epitaxy with a modified reactor samples of heterostructures were grown on the basis of solid solutions (In-Al-Ga)As for manufacturing of pHEMTs. The grown heterostructures have a high mobility of electrons: $6700\ldots 7400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (at 300 K) and $18\,700\ldots 23\,900 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (at 77 K) at a surface concentration of carriers of $2.7\ldots 3.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. By the structural, morphological, electrophysical and other parameters the heterostructure do not concede to the similar samples grown by MBE in Russia and MOVPE abroad.

For this work equipment of Physics and Technology of Micro- and Nanostructures of TsKP IFM of the Russian Academy of Sciences was used. The work was done within the framework of the state contract № 13411.1006899.11.046 of 26.11.2013 of the Ministry of Industry and Commerce of Russia and contract № 21-10-2015/246 of October, 21st, 2015.

References

1. Kovalev A. N. Transistors based on semiconductor heterostructures, Moscow: Izd. dom MISIS, 2011, 364 p. (in Russian).
2. Egorov A. Y., Gladyshev A. G., Nikitina E. V., Denisov D. V., Polyakov N. K., Pirogov E. V., Gorbazevich A. A. Double Pulse Doped InGaAs/AlGaAs/GaAs Pseudomorphic High-Electron-Mobility Transistor Heterostructures, *Semiconductors*, 2010, vol. 44, pp. 919–923.
3. Vasil'evskii I. S., Galiev G. B., Klimov E. A., Mokevov V. G., Shirokov S. S., Imamov R. M., Subbotin I. A. Electrical and structural properties of PHEMT heterostructures based on AlGaAs/InGaAs/AlGaAs and delta-doped on two sides, *Semiconductors*, 2008, vol. 42, pp. 1084–1091.
4. Pelzel R. A Comparison of MOVPE and MBE Growth Technologies for III-V Epitaxial Structures, *CS MANTECH Conference, May 13th–16th, 2013, New Orleans, Louisiana, USA*, pp. 105–108.
5. Jeon Y. J., Jeong Y. H., Kim B., et. al. DC and RF Performance of LP-MOCVD Grown $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.15\text{--}0.28$) P-HEMT with Si-Delta Doped GaAs Layer, *IEEE Electron Device Lett.*, 1995, vol. 16, pp. 563–565.
6. Huang J. C., Wei-Chou H. A., Lee C. S., et. al. Temperature-dependent characteristics of enhancement-/depletion-mode double delta-doped AlGaAs/InGaAs pHEMTs and their monolithic DCFL integrations, *Solid-State Electronics*, 2007, vol. 51, pp. 882–887.
7. *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, ed. by E. H. C. Parker. Plenum Press, NY, 1985, 686 p.
8. Pelucchi E., Moret N., Dwir B., et. al. Sub-meV photoluminescence linewidth and $>10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ electron mobility in AlGaAs/GaAs quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy on slightly misoriented substrates, *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, 093515.
9. Dimastrodonato V., Mereni L. O., Young R. J., Pelucchi E. AlGaAs/GaAs/AlGaAs quantum wells as a sensitive tool for the MOVPE reactor environment, *Journal of Crystal Growth*, 2010, vol. 312, pp. 3057–3062.
10. Marmalyuk A. A. Zakonomernosti obrazovaniya trehkomponentnykh tvordykh rastvorov v usloviyakh MOS-hidridnoy epitaksii, *Izvestia vysshikh uchebnykh zavedenii, Materiali elektronnoi tekhniki*, 2005, no. 1, pp. 17–23 (in Russian).
11. Drozdov M. N., Drozdov Y. N., Novikov A. V., Yunin P. A., Yurasov D. V. Quantitative calibration and germanium SIMS depth profiling in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ heterostructures, *Semiconductors*, 2014, vol. 48, pp. 1109–1117.
12. Drozdov Y. N., Drozdov M. N., Danil'tsev V. M., Khrikin O. I., Yunin P. A. Analysis of the composition of (Al, Ga)As alloys by secondary ion mass spectroscopy and X-ray diffractometry, *Semiconductors*, 2012, vol. 46, pp. 1392–1395.
13. Drozdov Y. N., Drozdov M. N., Novikov A. V., Yunin P. A., Yurasov D. V. Layer-by-layer analysis of structures containing delta-layers by secondary ion mass spectrometry taking into account the TOF.SIMS-5 depth resolution function, *J. Surf Invest-X-Ray+*, 2012, vol. 6, pp. 574–577.
14. Yunin P. A., Drozdov Y. N., Drozdov M. N., Korolev S. A., Lobanov D. N. Study of Multilayered SiGe Semiconductor Structures by X-Ray Diffractometry, Grazing-Incidence X-Ray Reflectometry, and Secondary-Ion Mass Spectrometry, *Semiconductors*, 2013, vol. 47, pp. 1556–1561.
15. Yunin P. A., Drozdov Y. N., Drozdov M. N., Novikov A. V., Yurasov D. V., Zakharov N. D., Korolev S. A. Use of Related Parameters in X-ray Diffraction Analysis of Multilayer Structures with Allowance for the Layer Growth Time, *Tech. Phys.*, 2014, vol. 59, pp. 402–406.
16. Yunin P. A., Drozdov Y. N., Drozdov M. N., et. al. Quantitative SIMS depth profiling of Al in AlGaIn/AlN/GaN HEMT structures with nanometer-thin layers, *Surf. Interface Anal.*, 2017, vol. 49, pp. 117–121.
17. Ziegler J. F., Biersack J. P., Ziegler M. D. *SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM Co., Chester, 2008.

О. В. Воловликова, канд. техн. наук, ст. преподаватель, e-mail: silova87@gmail.com,
С. А. Гаврилов, д-р техн. наук, проф., **А. В. Сыса**, аспирант, **А. И. Савицкий**, аспирант,
Д. А. Дронова, инженер, **А. В. Железнякова**, канд. техн. наук, доц.,
Национальный исследовательский университет "МИЭТ", г. Москва, Зеленоград, Россия,
А. А. Павлов, нач. отдела,
Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН),
г. Москва, Россия

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ag И Ni ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ 3D-СТРУКТУР Si

Поступила в редакцию 10.05.2017

Проведен сравнительный анализ процессов формирования 3D-структур Si (3D-Si) на основе металл-стимулированного травления с использованием пленок Ag и Ni толщиной 50 нм на p-Si и n-Si при температуре 25 и 75 °C. Выбор металла и режимы формирования обеспечивают возможность формирования 3D-Si с разным аспектным соотношением. Установлено, что аспектное соотношение 3D-структур Si определяется скоростью травления Si и боковым подтравливанием 3D-Si, что, в свою очередь, зависит от потенциалов восстановления Ag, Ni и растворения Si.

Ключевые слова: МАСЕ, тонкие пленки Ag и Ni, контактная коррозия, 3D-структуры Si, боковое подтравливание, фотоэлектрохимическое травление

Введение

Технология создания 3D-структур кремния (3D-Si) на основе монокристаллического Si представляет большой интерес для создания различных устройств микросистемной техники [1, 2], фото- [3] и бетавольтаики [4].

В настоящее время существует большое число методов формирования 3D-структур Si [2, 5]. Для создания 3D-Si широко применяют методы плазмохимического травления (ПХТ) [6]. ПХТ подразумевает индивидуальную обработку пластин, что оправдано только при создании интегральных микросхем. В то же самое время для устройств фото-, бетавольтаики и сенсорики требуется получение структур кремния с меньшим аспектным соотношением и максимальной производительностью за счет групповой обработки пластин. Этим требованиям отвечают жидкостные методы травления [7–9].

Развитие альтернативной энергетики (фото-, бетавольтаики) идет по пути увеличения КПД, с параллельным решением таких задач, как снижение их стоимости, увеличение срока службы и стабильности работы при изменяющихся внешних условиях [10]. Упрощение и удешевление технологии создания структурированного кремния, в частности 3D-Si, позволит широко использовать маломощные бетавольтаические преобразователи в медицине (кардиостимуляторы) [11], военной технике [12]

и космических исследованиях [13]. Удешевление возможно за счет формирования структурированного кремния металл-стимулированным химическим травлением (МАСЕ), предложенным впервые в работе [14]. Данный метод прост, позволяет осуществлять групповую обработку пластин и формировать кремниевую структуру с любыми геометрическими параметрами, а также он не требует приложения внешнего источника тока [15–17].

Для осуществления МАСЕ обрабатываемый материал частично или полностью покрывают пленкой металла. Выбор металла для МАСЕ обусловлен, в первую очередь, потенциалом восстановления, поскольку процесс металл-стимулированного травления является частным случаем контактной коррозии [18]. Потенциал восстановления металла E_{Me} должен быть более положительным, чем потенциал растворения кремния $E_{раств}$, который зависит от pH и состава раствора [19], типа и степени легирования полупроводника [20]. В этом случае металл будет вести себя как катод по отношению к кремнию. Вследствие этого происходит окисление и растворение кремния, как анода, и восстановление водорода на поверхности металла-катада. Например, в случае, описанном в работе [21], когда потенциал растворения кремния принимает значение $V = -0,46$ В, металлы, которые могут быть использованы для металл-стимулированного травления Si это Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Fe, Cu, Ag, Hg, Pt, Au. Большая часть исследований, посвященных МАСЕ,

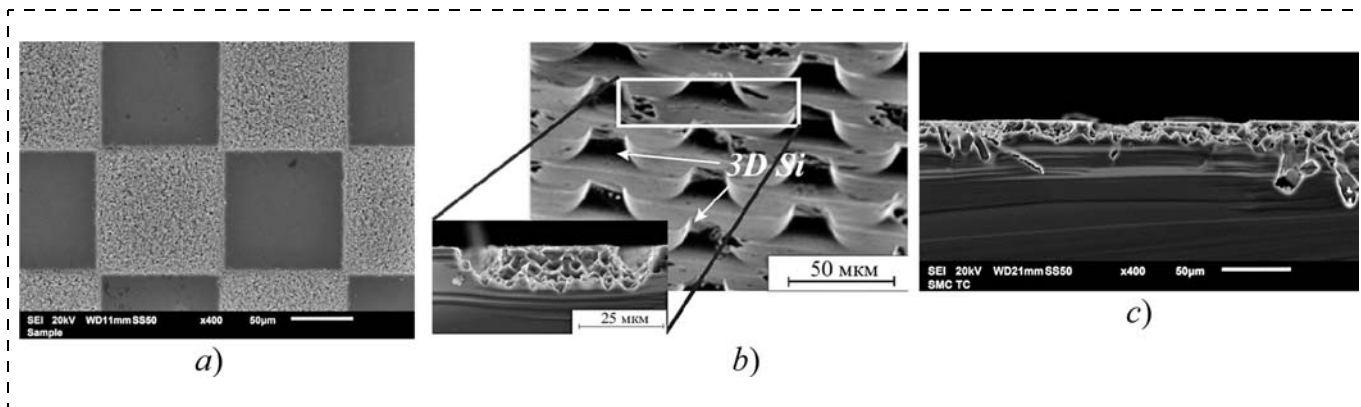


Рис. 1. РЭМ-изображения Si/Ag после обработки в HF + H₂O₂ при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), после обработки при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ и удаления жертвенного слоя (b, c)

Fig. 1. SEM images of Si/Ag after processing in HF + H₂O₂ at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), after processing at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ and removal of the sacrificial layer (b, c)

описывают травление Si с использованием благородных металлов Ag [15], Au [16] и Pt [17], которые остаются на поверхности после обработки в HF и H₂O₂. Реже используют Cu, Fe. Но исследования, проведенные другими авторами, показали, что травление кремния с использованием Cu и Fe — процесс неуправляемый, к тому же поверхность остается загрязненной металлом [22, 23]. Ранее было установлено, что структурированная поверхность Si остается чистой в случае использования тонких пленок Ni для MACE [24], так как в растворах, содержащих HF и H₂O₂, пленка Ni полностью растворяется [25].

Таким образом, целью настоящей работы является создание методики формирования 3D-Si на основе металл-стимулированного травления с использованием наиболее распространенного для MACE металла — Ag и наименее распространенного — Ni, а также выявление основных достоинств и недостатков использования каждого из металлов для формирования локально расположенных 3D-структур с определенными параметрами.

Экспериментальная часть

В качестве подложки использовали монокристаллический кремний p -типа и n -типа проводимости с удельным сопротивлением $0,01\text{ Ом}\cdot\text{см}$ и ориентацией поверхности (100). На предварительно очищенную в растворе Каро (H₂SO₄:H₂O₂ (1:1)) поверхность пластины методом магнетронного напыления наносили пленки Ni (образец Si/Ni) и методом вакуумно-термического испарения наносили пленки Ag (образец Si/Ag), соответственно. Толщина пленок металла составляла 50 нм. Топологию маски Ag и Ni, расположенной в шахматном порядке 50×50 , 100×100 , 500×500 и $1000 \times 1000\text{ мкм}$, контролировали методом "взрывной" литографии [26].

Пластины разделяли на образцы площадью 1 см^2 . Обработку Si/Ag и Si/Ni длительностью от 5 до 60 мин проводили в водном растворе HF + H₂O₂ при $T = 25$ и $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ при освещении 460 лк. Образец Si/Ag обрабатывали в ранее предложенном водном растворе плавиковой кислоты и перекиси водорода HF (48 %):H₂O₂ (30 %):H₂O в объемном соотношении компонентов 25:10:4 [25, 26], образец Si/Ni — в объемном соотношении компонентов 2:1:10 [27]. При обработке всех образцов наблюдали потемнение участков, покрытых металлом. Для формирования 3D-Si требовалось удаление жертвенного пористого слоя на образцах Si/Ag в 0,01 М растворе NaOH. Удаление жертвенного слоя на Si/Ni не требовалось. Далее все образцы промывали в водном растворе этилового спирта и сушили на воздухе.

Морфологию и состав поверхности исследовали методами растровой электронной (РЭМ) и оптической микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), оже-спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

РЭМ-изображения структур, сформированных в результате обработки образцов Si/Ag в HF + H₂O₂ при $T = 25$ и $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ до (рис. 1, a) и после удаления жертвенного слоя (рис. 1, b, c), представлены на рис. 1.

Было установлено, что в результате обработки Si/Ag возникает боковое подтравливание 3D-структуры Si (рис. 1, b), абсолютное значение которого составляет $30 \pm 2\text{ мкм}$. Так, например, при травлении Si с Ag $50 \times 50\text{ мкм}$ размеры 3D-Si составят $20 \times 20\text{ мкм}$. Существенное боковое подтравливание 3D-Si наблюдается при повышении температуры раствора до $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, c). Это происходит за счет массопереноса ионов серебра и их переосаждения.

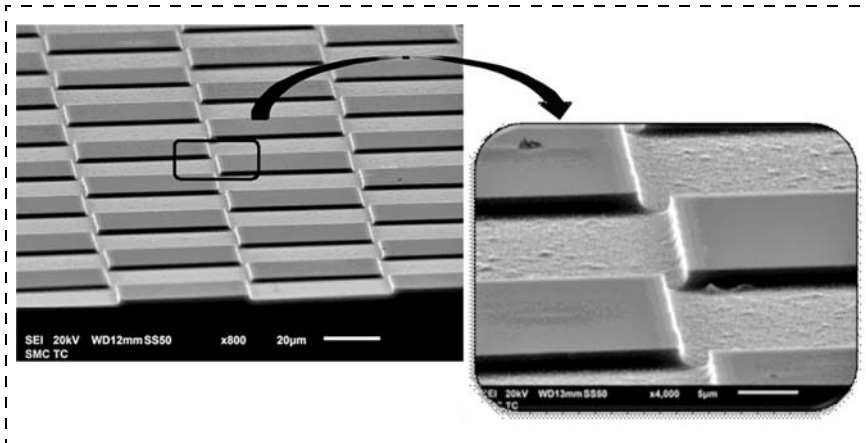


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности 3D-Si площадью 50×50 мкм после обработки Si/Ni при $T = 75^\circ\text{C}$

Fig. 3. SEM images of the 3D-Si surface with the area of $50 \times 50 \mu\text{m}$ after Si/Ni processing at $T = 75^\circ\text{C}$

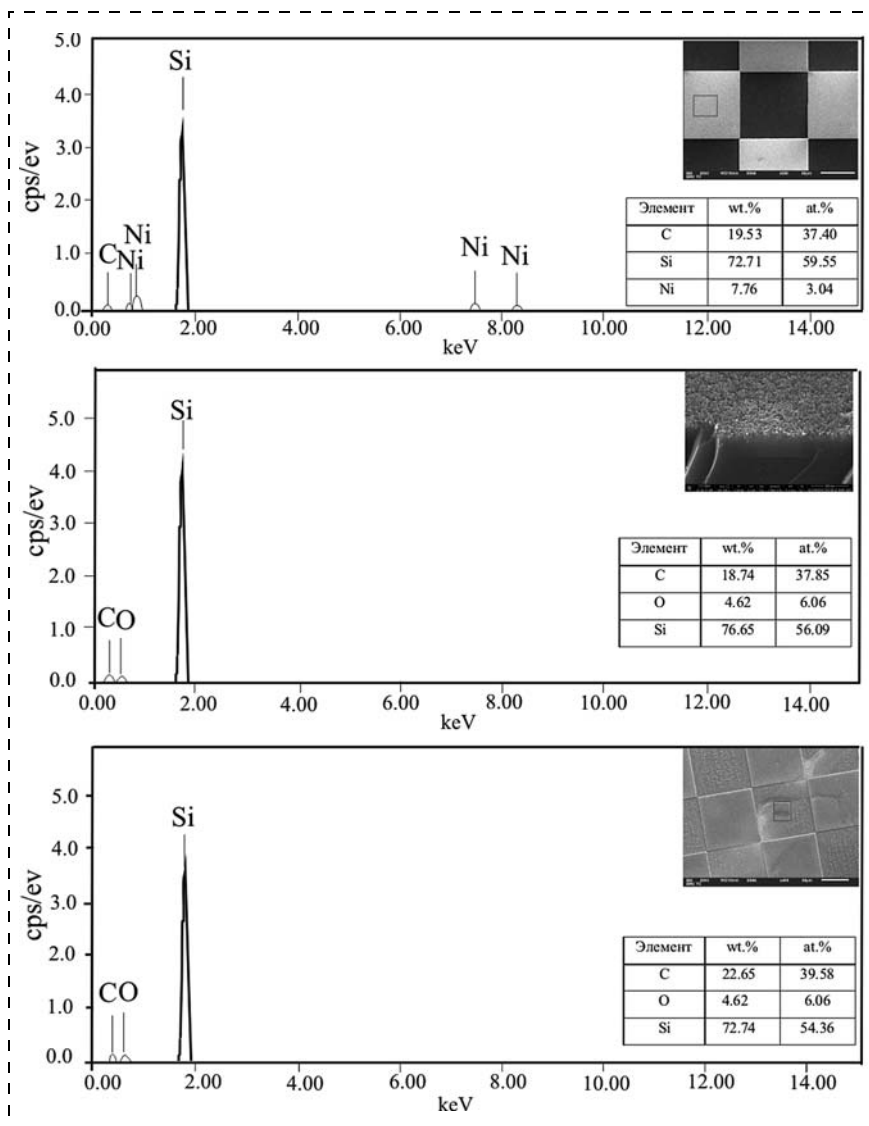


Рис. 4. Элементный анализ поверхности кремния до обработки (a), после обработки длительностью 1 мин (b) и 60 мин (c)

Fig. 4. Elemental analysis of the silicon surface before processing (a), after processing with duration of 1 min (b) and 60 min (c)

дения на непокрытые поверхности Si, что подробно описано в ранней работе авторов [26].

Таким образом, формирование 3D-Si размером менее 50×50 мкм затруднительно вследствие возникающего бокового подтравливания, которое может привести к уменьшению аспектного соотношения 3D-Si.

При обработке *n*-Si с Ag в HF/H₂O₂/H₂O при освещенности 460 лк также наблюдается травление, которое сопровождается интенсивным газовыделением. На рис. 2 (см. четвертую сторону обложки) представлены фотографии с оптического микроскопа поверхности Si после обработки разной длительности.

После 5 мин травления наблюдается потемнение областей, исходно покрытых серебром (рис. 2, a). Как было показано в работах [26, 27], это свидетельствует о формировании наноструктурированного кремния. Микроскопия показывает, что на поверхности Si имеется серебро, не вступившее в реакцию с кремнием. Травления кремния, не покрытого Ag, не происходит. Через 30 мин обработки наблюдается травление поверхности Si, ранее не покрытой Ag, в связи с переосаждением Ag⁺ (рис. 2, b). Через 60 мин обработки наблюдается сильное смещение области травления на поверхность 3D-Si (рис. 2, c). Таким образом, для формирования упорядоченных 3D-Si на *n*-Si с $\rho = 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ необходимо проводить обработку образцов в HF/H₂O₂/H₂O не более получаса.

Уменьшить боковое подтравливание 3D-Si или избавиться от него можно за счет использования металла, который не будет переосаждаться на кремний в процессе обработки в HF и H₂O₂. Таким металлом может быть металл, значение потенциала восстановления которого будет ближе к значению потенциала раство-

ния Si ($E_{\text{Me восст}}^0 - E_{\text{Si раств}}^0 < E_{\text{Ag восст}}^0 - E_{\text{Si раств}}^0$). В качестве такого металла был использован Ni.

При обработке Si/Ni с площадью маски металла 50×50 , 100×100 , 500×500 и 1000×1000 мкм при $T = 75^\circ\text{C}$ в течение часа не наблюдается бокового подтравливания 3D-Si (рис. 3).

Формирование шероховатой поверхности, известной как черный кремний, происходит строго под металлом [26], что доказывает принадлежность данного процесса к металл-стимулированному травлению.

На поверхности структурированного кремния после обработки в HF и H_2O_2 длительностью 1 мин и 60 мин Ni не обнаруживается. Результаты EDX-анализа представлены на рис. 4.

В результате работы была выявлена особенность Ni-assisted CE (никель-стимулированного травления). Она заключается в том, что процесс формирования 3D-Si с использованием Ni — это результат трех процессов: формирования наноструктурированного слоя Si в результате контактной коррозии; формирования и растворения *por*-Si в результате локального фотоэлектрохимического травления [26].

Ni-assisted CE длится до тех пор, пока пленка Ni остается на поверхности Si. Так как результатом Ni-assisted CE является формирование черного кремния [25], обладающего свойством поглощения видимого света, то свет поглощается именно в этой области более интенсивно. А дальнейшее растворение пористого слоя обусловлено фотоэлектрохимическим травлением [29].

Вследствие растворения пленки Ni толщиной 50 нм и фотоэлектрохимического травления скорость формирования и аспектное соотношение

3D-Si будет заметно ниже, чем с использованием пленки Ag той же толщины, что является недостатком.

Еще одним недостатком использования наноразмерных пленок Ni для MACE является невозможность формирования 3D-Si на *n*-Si. В случае травления *n*-Si с использованием пленки Ni толщиной 50 нм при освещении 460 лк не наблюдается формирования черного кремния. На поверхности Si образуется неравномерный структурированный слой нанометровой толщины. Ранее было установлено, что в течение первой минуты обработки происходит растворение Ni и удаление его с поверхности кремния. Как показывают дополнительные исследования, на *n*-Si с $\rho = 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ фотоэлектрохимического травления не происходит даже в течение 6 ч. Поэтому формирование структурированного слоя обусловлено только MACE длительностью менее 1 мин. А так как скорости формирования *por*-Si на *n*-Si значительно ниже, чем на *p*-Si, толщина структурированного слоя на *n*-Si будет заметно ниже, чем на *p*-Si. Поэтому формирование черного кремния металл-стимулированным травлением на *n*-Si с использованием Ni толщиной 50 нм затруднительно.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод о том, что оба процесса MACE (с Ag и с Ni) имеют как достоинства, так и недостатки для формирования 3D-Si, представленные в табл. 1 и 2.

В результате работы был исследован процесс формирования 3D-структур Si, сформированных металл-стимулированным травлением кремния с использованием Ag и Ni. Выявлены основные до-

Таблица 1
Table 1

Достоинства и недостатки методики формирования 3D-Si на основе металл-стимулированного травления с использованием тонких пленок Ag

Advantages and disadvantages of the methods for formation of 3D-Si on the basis of the metal-assisted etching with the use of Ag thin films

Достоинства <i>Advantages</i>	Недостатки <i>Disadvantages</i>
1. Высокие скорости травления. При формировании 3D-Si возможно осуществлять травление на глубину до 50 мкм. 1. <i>High speeds of etching. During formation of 3D-Si, etching at the depth down to 50 micrometers is possible.</i> 2. Процесс саморегулируемый за счет перехода ионов серебра в водонерастворимый осадок Ag_2SiO_3. 2. <i>The process is self-regulated due to transition of the ions of silver into the water insoluble sediment of Ag_2SiO_3.</i> 3. Возможность травления как <i>p</i>-Si, так и <i>n</i>-Si. 3. <i>Possibility of etching of both p-Si, and n-Si.</i>	1. Переосаждение ионов Ag^+ на близкорасположенные участки Si. 1. <i>Redeposited of ions of Ag^+ on the closely spaced sites of Si.</i> 2. Боковое подтравливание 3D-Si может достигать значения 30 мкм. 2. <i>Lateral underetching of 3D-Si can reach 30 micrometers.</i> 3. Увеличение температуры и длительности обработки приводит к боковому подтравливанию и уменьшению аспектного соотношения 3D-Si. 3. <i>An increase of temperature and duration of processing leads to a lateral underetching and reduction of the aspect ratio of 3D-Si.</i> 4. Загрязнение поверхности силикатом серебра и непрореагировавшим Ag. 4. <i>Surface contamination by the silver silicate and unreacted Ag.</i> 5. Необходимость удаления жертвенного слоя пористых нанонитей кремния для формирования 3D-Si. 5. <i>Necessity to remove the sacrificial layer of the porous nanowires of silicon for formation of 3D-Si.</i>

Достоинства и недостатки методики формирования 3D-Si на основе металл-стимулированного травления с использованием тонких пленок Ni

Advantages and disadvantages of formation of 3D-Si on the basis of metal-assisted etching with the use of Ni thin films

Достоинства Advantages	Недостатки Disadvantages
1. Черный кремний, сформировавшийся под пленкой никеля, обладает высокими светопоглощающими свойствами. 1. The black silicon formed under a film of nickel has high light-absorbing properties. 2. Нет переосаждения ионов Ni и бокового подтравливания 3D-Si. 2. No resedimentation of the ions of Ni and lateral underetching of 3D-Si. 3. Нет загрязнения поверхности продуктами реакции и металлом. 3. No pollution of the surface with the products of reaction and metal.	1. Низкие скорости травления, возможно формирование 3D-Si высотой до 2,5 мкм. 1. Low speeds of etching, formation of 3D-Si with height up to 2.5 μm is possible. 2. Растворение никеля в первую минуту обработки в HF/H ₂ O ₂ . 2. Dissolution of nickel in the first minute of processing in HF/H ₂ O ₂ . 3. Увеличение температуры и длительности обработки не приводит к существенному росту аспектного соотношения 3D-Si. 3. An increase of temperature and duration of processing does not lead to an essential growth of the aspect ratio of 3D-Si.

стоинства и недостатки методов для формирования 3D-Si с определенными параметрами.

Заключение

К достоинствам MACE с использованием Ag можно отнести высокие скорости травления и возможность формирования 3D-Si высотой до 50 мкм, возможность формирования жертвенного слоя нитей на кремнии разных типов проводимости. К недостаткам MACE с Ag можно отнести переосаждение ионов Ag⁺ на близкорасположенные участки Si, как следствие этого — боковое подтравливание 3D-Si, значение которого может достигать 30 мкм. Установлено, что увеличение температуры и длительности обработки приводит к росту бокового подтравливания и уменьшению аспектного соотношения 3D-Si. Для формирования 3D-Si имеется необходимость удаления с поверхности Si силиката серебра и Ag, а также жертвенного слоя пористых нанонитей кремния.

В связи с отсутствием переосаждения ионов Ni на Si отсутствует боковое подтравливание 3D-Si и загрязнение поверхности продуктами реакции и металлом, что является достоинством MACE с использованием Ni. Низкие скорости травления Si и растворение никеля в первую минуту обработки в HF/H₂O₂ обуславливают возможность формирования 3D-Si высотой не более 2,5 мкм даже при $T = 75^\circ\text{C}$. Увеличение температуры и длительности обработки не приводит к существенному росту аспектного соотношения 3D-Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10625).

Список литературы

1. Sun W., Zheng R., Chen X. Three Dimensional MEMS Supercapacitor Fabricated by DRIE on Silicon Substrate // International Science Index, Electrical and Computer Engineering. 2009. Vol. 3, N. 10. P. 1791—1794.

2. Lee M.-Ch. M., Wu M. C. 3D Silicon Transformation using Hydrogen Annealing // Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop. 2004. P. 19—22.

3. Sivakov V., Andrä G., Gawlik A., Berger A., Plentz J., Falk F., Christiansen S. H. Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N. 4. P. 1549—1554.

4. Guo H., Yang H., Zhang Y. Betavoltaic microbatteries using porous silicon // IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). 2007. P. 867—870.

5. Waits Ch. M., Modafe A., Ghodssi R. Investigation of gray-scale technology for large area 3D silicon MEMS structures // Micromech. Microeng. 2003. N. 13. P. 170—177.

6. Fukumoto H., Fujikake I., Takao Y., et al. Plasma chemical behavior of reactants and reaction products during inductively coupled CF₄ plasma etching of SiO₂ // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. Vol. 18, is. 4. P. 1—17.

7. Liu S., Palsule C., Yi S., Gangopadhyay S. Characterization of stain-etched porous silicon // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, N. 15. P. 10318—10325.

8. Ashruf C. M. A., French P. J., Bressers P. M. M. C., Sarro P. M., Kelly J. J. A new contactless electrochemical etch-stop based on a gold/silicon/TMAH galvanic cell // Sens. Actuators A: Phys. 1998. Vol. 66, N. 1. P. 284—291.

9. Qu Y., Liao L., Li Yu., Zhang H., Huang Yu., Duan X. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N. 12. P. 4539—4543.

10. Миличко В. А., Шалин А. С., Мухин И. С., Ковров А. Э., Красилин А. А., Виноградов А. В., Белов П. А., Симовский К. Р. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // Успехи физических наук. 2016. Т. 186, № 8. С. 801—852.

11. Matheson W. E. The Betavoltaic Pacemaker Power Source // Engineering in Medicine. 1975. P. 401—424.

12. Olsen L. C., Cabaay P., Elkind B. J. Betavoltaic power sources // Physics Today, 2012, vol. 65, no. 12, pp. 35—38.

13. Lee J. R., Ulmen B., Miley G. H. Honeycomb Betavoltaic Battery for Space Applications // AIP Conference Proceedings. 2008. Vol. 969, N. 1. P. 557.

14. Li X., Bohn P. W. Metal-assisted chemical etching in HF:H₂O₂ produces porous silicon // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77, N. 16. P. 2572—2574.

15. Qu Y., Liao L., Li Yu., Zhang H., Huang Yu., Duan X. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires // Nano Lett. 2009. Vol. 9, N. 12. P. 4539—4543.

16. Lee Ch.-L., Tsujino K., Kanda Yu., Ikeda Sh., Matsumura M. Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts // J. Mater. Chem. 2008. N. 18. P. 1015–1020.

17. Huang Z., Geyer N., Werner P., Gösele J. U. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review // Adv. Mater. 2011. Vol. 23, N. 2. P. 285–308.

18. Sailor M. J. Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. 262 p.

19. Гаврилов С. А., Белов А. Н. Электрохимические процессы в технологии микро-и наноэлектроники. М.: Высшее образование, 2008. 257 с.

20. Pyatilova O. V., Gavrilov S. A., Shilyaeva Yu. I., Pavlov A. A., Shaman Yu. P., Dudin A. A. Influence of the Doping Type and Level on the Morphology of Porous Si Formed by Galvanic Etching // Semiconductors. 2017. Vol. 51, N. 2. P. 173–177.

21. Gavrilov S. A., Belogorokhov A. I., Belogorokhova L. I. A Mechanism of Oxygen-Induced Passivation of Porous Silicon in the HF:HCl:C₂H₅OH Solutions // Semiconductors. 2002. Vol. 36, N. 1. P. 98–101.

22. Kolasinski K. W., Gogola J. W. Rational design of etchants for electroless porous silicon formation // Ecs Transactions. 2011. Vol. 33, N. 16. P. 23–28.

23. Cao Y., Zhou Y., Liuz F., Zhou Yu., Zhang Ya., Liu Y., Guo Yu. Progress and Mechanism of Cu Assisted Chemical Etch-

ing of Silicon in a Low Cu²⁺ Concentration Region // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. Vol. 4, N. 8. P. 331–336.

24. Yue Zh., Shen H., Ye Jin Ji., Wang W. Formation and mechanism of silicon nanostructures by Ni-assisted etching // J. Mater Sci: Mater Electron. 2014, N. 25. P. 1559–1563.

25. Пятилова О. В., Гаврилов С. А., Сыса А. В., Савицкий А. И., Якимова Л. В., Шаман Ю. П. Исследование процесса травления монокристаллического кремния, покрытого тонкой пленкой никеля, в водном растворе фтороводородистой кислоты для создания кремниевых нано- и микроструктур // Труды XIII Международной конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". 2016. С. 76–82.

26. Pyatilova O. V., Sysa A. V., Gavrilov S. A., Yakimova L. V., Pavlov A. A., Belov A. N., Raskin A. A. Effect of ionic Ag⁺ transfer on localization of metal-assisted etching of silicon surface // Semiconductors. 2016. Vol. 50, N. 13. P. 1720–1725.

27. Pyatilova O. V., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Grishina Ya. S., Belov A. N. Role of Ag⁺ ion concentration on metal-assisted chemical etching of silicon // Solid State Phenomena. 2014, N. 213. P. 103–108.

28. Han H., Huang Z., Lee W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications // NanoToday. 2014, N. 9. P. 271–304.

29. Koker L., Kolasinski K. W. Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, N. 2. P. 277–281.

O. V. Volovlikova, Ph. D., Senior Lecturer, Silova87@gmail.com, S. A. Gavrilov, Dr. Sc. Eng, full Professor, vice Rector, A. V. Sysa, Postgraduate, A. I. Savitskiy, Postgraduate, D. A. Dronova, Engineer, A. V. Zheleznyakova, Ph. D., Associate Professor, National Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498, Russian Federation, A. A. Pavlov, Ph. D., Deputy Director, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Corresponding author:

Volovlikova Olga V., Ph. D., Senior Lecturer, National Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498, Russian Federation, e-mail: Silova87@gmail.com

A Comparative Analysis of the Metal-Assisted Chemical Etching using Ag and Ni Thick Films for 3D Silicon Structure Formation

Received on May 10, 2017

Accepted on June 16, 2017

The Ni-assisted and Ag-assisted chemical etching in the solution HF/H₂O₂/H₂O, morphology and composition of porous Si were investigated. A comparative analysis of the 3D silicon structure (3D-Si) formation based on metal-assisted chemical etching using 50 nm thick films Ag and Ni on p-Si and n-Si at T = 25 and 75 °C was carried out. Type of the metal mask and formation methods provide the possibility of forming 3D-Si with a different aspect ratio. It was established that aspect ratio of 3D-Si is determined by the etching rate of Si and the lateral etching of 3D-Si. It depends on the reduction potentials of Ag, Ni, and dissolution potential of Si. The basic features of the formation of 3D structures by metal-assisted chemical etching with Ni and Ag were identified.

Keywords: MACE, Ag and Ni thin films, contact corrosion, 3D silicon structures, lateral etching, photo-electrochemical etching

For citation:

Volovlikova O. V., Gavrilov S. A., Sysa A. V., Savitskiy A. I., Dronova D. A., Zheleznyakova A. V., Pavlov A. A. A Comparative Analysis of the Metal-Assisted Chemical Etching using Ag and Ni Thick Films for 3D Silicon Structure Formation, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 658–666.

DOI: 10.17587/nmst.19.658-666

Introduction

Technology for development of 3D silicon structures (3D-Si) on the basis of monocrystal Si is of interest for creation of microsystem technology devices [1, 2], photo- [3] and betavoltaic [4] devices.

There are many methods for formation of 3D-Si structures [2, 5]. One of them, widely applied, is plasma-chemical etching (PCE) [6]. PCE means individual processing of wafers, which is justified for production of integrated microcircuits. At the same time, the photo-, betavoltaic and sensor devices require silicon structures with a smaller aspect ratio and maximal productivity due to a group processing of the wafers. The liquid methods of etching [7–9] meet these requirements.

Development of alternative power engineering (photo-, betavoltaics) follows the way of increasing the coefficient of efficiency, with a parallel increase of the service life and stability of operation in changing external conditions [10]. Simplification and reduction of costs of the technology of the structured silicon and 3D-Si, in particular, will make it possible to use low-power betavoltaic converters in medicine (pacemakers) [11], military technologies [12] and space research [13]. Cost reduction can be achieved due to formation of the silicon, structured by metal-assisted chemical etching (MACE) proposed in [14]. The method is simple, and it allows us to carry out a group processing of wafers and form a silicon structure with any geometrical parameters. It does not require an external source of current [15–17].

For MACE a material to be processed is partially or completely covered with a metal film. The choice of a metal is determined, first of all, by the potential of reduction, because the metal-assisted etching is a particular case of a contact corrosion [18]. The potential of metal reduction E_{Me} should be more positive, than the potential of dissolution of silicon E_{dis} , which depends on pH and composition of a solution [19], type and degree of doping of a semiconductor [20]. In this case the metal behaves as a cathode in relation to the silicon. This causes oxidation and dissolution of silicon as an anode, and reduction of hydrogen on the metal-cathode surface. For example, in the case described in [21], when the potential of dissolution of silicon accepts the value $V = -0.46$ V, the metals, which can be used for metal-assisted etching of Si are Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Fe, Cu, Ag, Hg, Pt, and Au. Most research works devoted to MACE describe etching of Si with the use of Ag [15], Au [16] and Pt [17], which remain on the surface after processing in HF and H_2O_2 . Cu and Fe are less frequently used. But the research works done by other authors demonstrated, that etching of silicon with the use of Cu and Fe were uncontrollable processes, besides, the metal remain on the etched Si surface [22, 23]. Pre-

viously it was established, that the structured surface of Si remained clean during the use of thin films of Ni for MACE [24], because in the solutions containing HF and H_2O_2 , the Ni film was dissolved completely [25].

The aim of the work is creation of a technique for formation of 3D-Si on the basis of metal-assisted etching with the use of the metal, most widespread for MACE, — Ag and the least widespread — Ni, and also revelation of the basic advantages and disadvantages of the use of each of the metals for formation of the locally arranged 3D-structures with certain parameters.

Experimental Part

As a substrate the monocrystal silicon of *p*- and *n*-types of conductivity was used with specific resistance of $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ and surface orientation (100). On the silicon surface cleaned in piranha etch ($H_2SO_4:H_2O_2$ (1:1)) the Ni films (Si/Ni sample) were deposited by the magnetron sputtering method and the Ag films (Si/Ag sample) were deposited by the method of the vacuum-thermal evaporation. The thickness of the metal films was 50 nm. The topology of Ag and Ni masks located in chessboard order of 50×50 , 100×100 , 500×500 and $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ was controlled by the method of "explosive" lithography [26].

The wafers were divided in samples with the area of 1 cm^2 . Processing of Si/Ag and Si/Ni with duration from 5 up to 60 min was done in water solution of HF + H_2O_2 at 25 and 75 °C, at illumination of 460 lx. The Si/Ag sample was processed in the water solution of fluoric acid and hydrogen peroxide HF(48 %): H_2O_2 (30 %): H_2O in the volume correlation of components 25:10:4 [25, 26], while the Si/Ni sample was processed in the volume ratio of components of 2:1:10 [27]. During processing of the samples a certain darkening of the metal-covered sites was observed. Formation of 3D-Si required removal of the sacrificial porous layer on the samples of Si/Ag in 0.01 M solution of NaOH. Removal of the sacrificial layer on Si/Ni was not required. Then, the samples were washed in a water solution of ethyl alcohol and dried in the air.

The morphology and composition of the surface was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy, energy-dispersion x-ray spectroscopy (EDX), and Auger spectroscopy.

Results and Their Discussion

SEM images of the structures formed as a result of processing of Si/Ag samples in HF + H_2O_2 at 25 and 75 °C before (fig. 1, *a*) and after removal of the sacrificial layer (fig. 1, *b*, *c*).

It was established that as a result of processing of Si/Ag a lateral underetching of Si 3D-structures arose

(fig. 1, *b*), the absolute value of which equaled to $30 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$. Thus, for example, during etching of Si with Ag of $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ the sizes of 3D-Si would be $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}$. Essential lateral underetching of 3D-Si was observed at a rise of temperature of the solution up to $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (fig. 1, *c*). It occurred due to the mass transfer of ions of Ag and their redeposition on the uncovered surfaces of Si, which was described in detail in [26].

Thus, formation of 3D-Si with the size less than $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ is problematic because of the arising lateral underetching, which can lead to reduction of the aspect ratio of 3D-Si.

During processing of *n*-Si with Ag in $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ at 460 lx illumination also the etching is observed, which is accompanied by an intensive gas evolution. Fig. 2 (see the 4-th side of cover) presents photos of Si surface after processing of various durations made by an optical microscope.

After 5 min of etching a certain darkness of the areas initially covered with silver (fig. 2, *a*) is observed. As it is demonstrated in [26, 27], this testifies to formation of a nanostructured silicon. Microscopy shows, that on Si surface there is the silver, which did not enter into reaction with the silicon. Etching of the silicon, not covered by Ag, does not occur. After 30 min of processing etching is observed on the Si surface, previously not covered by Ag in connection with a redeposition of Ag^+ (fig. 2, *b*). After 60 min of processing a strong shift of the etching area to the 3D-Si is observed (fig. 2, *c*). Thus, formation of ordered 3D-Si on *n*-Si with $\rho = 0.01 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ requires processing of the samples in $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ not longer than half an hour.

It is possible to reduce the lateral underetching of 3D-Si or to get rid of it due to the use of the metal, which will not be redeposited on silicon during processing in HF and H_2O_2 . It can be the metal, the potential for reduction of which is closer to the potential of dissolution of Si ($E_{\text{Me}}^0 - E_{\text{Si dis}}^0 < E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Si dis}}^0$). This can be Ni.

During processing of Si/Ni with the area of the metal mask of 50×50 , 100×100 , 500×500 and $1000 \times 1000 \text{ }\mu\text{m}$ at $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ within an hour the lateral underetching of 3D Si is not observed (fig. 3).

Formation of the rough surface, known as black silicon, occurs strictly under the metal [26], which proves that the process belongs to the metal-assisted etching.

Ni is not discovered on the surface of the structured silicon after 1 and 60 min of processing in HF and H_2O_2 . The results of EDX analysis — (fig. 4).

As a result, a specific feature of Ni-assisted CE (nickel-assisted etching) is revealed. It consists in the fact that the process of formation of 3D-Si with the use of Ni is a result of three processes: formation of a nanostructured Si layer as a result of a contact corrosion;

formation and dissolution of *por*-Si as a result of the local photo-electrochemical etching [26].

Ni-assisted CE lasts till Ni film remains on Si surface. Since a result of Ni-assisted CE is formation of the black silicon [25], which absorbs the visible light, and that means, that exactly in this area the light is absorbed more intensively. And the further dissolution of the porous layer is caused by photo-electrochemical etching [29].

Owing to dissolution of Ni film with thickness of 50 nm and photo-electrochemical etching the speed of formation and the aspect ratio of 3D-Si is much lower, than with the use of Ag film of the same thickness, which is a drawback.

Another drawback of the use of the nanosized Ni films for MACE is impossibility of formation of 3D-Si on *n*-Si. In case of etching of *n*-Si with the use of Ni film with thickness of 50 nm at illumination of 460 lx, the formation of black silicon is not observed. On Si surface a non-uniform structured layer of a nanometer thickness is formed. It was established earlier, that within the first minute of processing a dissolution of Ni and its removal from the silicon surface happen. As the research works show, on *n*-Si with $\rho = 0.01 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ a photo-electrochemical etching does not occur even during 6 h. Therefore, formation of the structured layer is caused only by MACE lasting less than 1 min. And since the speeds of formation of *por*-Si on *n*-Si are much lower, than on *p*-Si, the thickness of the structured layer on *n*-Si will be much lower, than on *p*-Si. Therefore, formation of the black silicon by metal-assisted etching on *n*-Si with the use of Ni with thickness of 50 nm is difficult.

Thus, by the results of the research it is possible to draw a conclusion that both processes of MACE (with Ag and with Ni) have both advantages and disadvantages for formation of 3D-Si, presented in tables 1 and 2.

As a result, the process of formation of Si 3D-structures, formed by metal-assisted etching of silicon with the use of Ag and Ni was investigated. The basic advantages and disadvantages of the methods for formation of 3D-Si with certain parameters were revealed.

Conclusion

Among the advantages of MACE with the use of Ag it is possible to enumerate high speeds of etching and a possibility of formation of 3D-Si with the height up to $50 \text{ }\mu\text{m}$, feasibility of formation on silicon of a sacrificial layer of wires of different types of conductivity. Among the disadvantages of MACE with Ag it is possible to mention resedimentation of the ions of Ag^+ on the closely spaced sites of Si, and, as a consequence of that, the lateral underetching of 3D-Si, the value of which can reach $30 \text{ }\mu\text{m}$. It was established, that an in-

crease of temperature and duration of processing leads to a growth of the lateral underetching and reduction of the aspect ratio of 3D-Si. For formation of 3D-Si it is a necessity to remove the silver silicate and Ag, and also the sacrificial layer of the porous nanowires of silicon from the Si surface.

Because of absence of a redeposition of the ions of Ni on Si, there is no lateral underetching of 3D-Si and surface contamination by the products of reaction and metal, which is an advantage of MACE with the use of Ni. Low speeds of etching of Si and dissolution of nickel in the first minute of processing in HF/H₂O₂ determine a possibility of formation of 3D-Si with the height not more than 2.5 μm even at 75 °C. An increase of temperature and duration of processing does not lead to an essential growth of the aspect ratio of 3D-Si.

The work was done with the financial support of the Russian Scientific Foundation (project № 16-19-10625).

References

1. Sun W., Zheng R., Chen X. Three Dimensional MEMS Supercapacitor Fabricated by DRIE on Silicon Substrate, *International Science Index, Electrical and Computer Engineering*, 2009, vol. 3, no. 10, pp. 1791–1794.
2. Lee M.-Ch. M., Wu M. C. 3D Silicon Transformation using Hydrogen Annealing, *Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop*, 2004, pp. 19–22.
3. Sivakov V., Andrä G., Gawlik A., Berger A., Plentz J., Falk F., Christiansen S. H. Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 1549–1554.
4. Guo H., Yang H., Zhang Y. Betavoltaic microbatteries using porous silicon, *IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2007, pp. 867–870.
5. Waits Ch. M., Modafe A., Ghodssi R. Investigation of gray-scale technology for large area 3D silicon MEMS structures, *Micromech. Microeng.*, 2003, no. 13, pp. 170–177.
6. Fukumoto H., Fujikake I., Takao Y., et al. Plasma chemical behavior of reactants and reaction products during inductively coupled CF₄ plasma etching of SiO₂, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2009, vol. 18, is. 4, pp. 1–17.
7. Liu S., Palsule C., Yi S., Gangopadhyay S. Characterization of stain-etched porous silicon, *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 49, no. 15, pp. 10318–10325.
8. Ashruf C. M. A., French P. J., Bressers P. M. M. C., Sarro P. M., Kelly J. J. A new contactless electrochemical etch-stop based on a gold/silicon/TMAH galvanic cell, *Sens. Actuators A: Phys.*, 1998, vol. 66, no. 1, pp. 284–291.
9. Qu Y., Liao L., Li Yu., Zhang H., Huang Yu., Duan X. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 12, pp. 4539–4543.
10. Milichko V. A., Shalin A. S., Muhin I. S., Kovrov A. Je., Krasilin A. A., Vinogradov A. V., Belov P. A., Simovskij K. R. Solnechnaja fotovol'taika: sovremennoe sostojanie i tendencii razvitiya, *Uspehi Fizicheskikh Nauk*, 2016, vol. 186, no. 8, pp. 801–852 (in Russian).
11. Matheson W. E. The Betavoltaic Pacemaker Power Source, *Engineering in Medicine*, 1975, pp. 401–424.
12. Olsen L. C., Cabaay P., Elkind B. J. Betavoltaic power sources, *Physics Today*, 2012, vol. 65, no. 12, pp. 35–38.
13. Lee J. R., Ulmen B., Miley G. H. Honeycomb Betavoltaic Battery for Space Applications, *AIP Conference Proceedings*, 2008, vol. 969, no. 1, p. 557.
14. Li X., Bohn P. W. Metal-assisted chemical etching in HF:H₂O₂ produces porous silicon, *Applied Physics Letters*, 2000, vol. 77, no. 16, pp. 2572–2574.
15. Qu Y., Liao L., Li Yu., Zhang H., Huang Yu., Duan X. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 12, pp. 4539–4543.
16. Lee Ch.-L., Tsujino K., Kanda Yu., Ikeda Sh., Matsumura M. Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts, *J. Mater. Chem.*, 2008, no. 18, pp. 1015–1020.
17. Huang Z., Geyer N., Werner P., Gösele J. U. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 2, pp. 285–308.
18. Sailor M. J. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, 262 p.
19. Gavrilov S. A., Belov A. N. Elektrohimicheskie processy v tehnologii mikro-i nanoelektroniki, Moscow: Vysshee obrazovanie, 2008. 257 p. (in Russian).
20. Pyatilova O. V., Gavrilov S. A., Shilyaeva Yu. I., Pavlov A. A., Shaman Yu. P., Dudin A. A. Influence of the Doping Type and Level on the Morphology of Porous Si Formed by Galvanic Etching, *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 2, pp. 173–177.
21. Gavrilov S. A., Belogorokhov A. I., Belogorokhova L. I. A Mechanism of Oxygen-Induced Passivation of Porous Silicon in the HF:HCl:C₂H₅OH Solutions, *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 1, pp. 98–101.
22. Kolasinski K. W., Gogola J. W. Rational design of etchants for electroless porous silicon formation, *ECS Transactions*, 2011, vol. 33, no. 16, pp. 23–28.
23. Cao Y., Zhou Y., Liuz F., Zhou Yu., Zhang Ya., Liu Y., Guo Yu. Progress and Mechanism of Cu Assisted Chemical Etching of Silicon in a Low Cu²⁺ Concentration Region, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2015, vol. 4, no. 8, pp. 331–336.
24. Yue Zh., Shen H., Ye Jin Ji., Wang W. Formation and mechanism of silicon nanostructures by Ni-assisted etching, *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, 2014, no. 25, pp. 1559–1563.
25. Pyatilova O. V., Gavrilov S. A., Sysa A. V., Savickiy A. I., Jakimova L. V., Shaman Ju. P. Issledovanie processa travleniya monokristallichesko kremniya, pokrytogo tonkoj plenkoj nikelja, v vodnom rastvore fluorovodorodistoj kisloty dlja sozdaniya kremnievyh nano- i mikrostruktur, HIII Mezhdunarodnaja konferencija Perspektivnye tehnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlja materialovedeniya i nanomaterialov trudy, 2016, P. 76–82 (in Russian).
26. Pyatilova O. V., Sysa A. V., Gavrilov S. A., Yakimova L. V., Pavlov A. A., Belov A. N., Raskin A. A. Effect of ionic Ag⁺ transfer on localization of metal-assisted etching of silicon surface, *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 13, pp. 1720–1725.
27. Pyatilova O. V., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Grishina Ya. S., Belov A. N. Role of Ag⁺ ion concentration on metal-assisted chemical etching of silicon, *Solid State Phenomena*, 2014, no. 213, pp. 103–108.
28. Han H., Huang Z., Lee W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications, *NanoToday*, 2014, no. 9, pp. 271–304.
29. Koker L., Kolasinski K. W. Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, no. 2, pp. 277–281.

А. А. Ковалевский¹, канд. техн. наук, доц., вед. науч. сотр., e-mail: a_kovalevsky@mail.ru,

А. С. Строгова¹, канд. техн. наук, стар. науч. сотр., e-mail: strogova@bsuir.by,

А. А. Шевченко², канд. техн. наук, вед. науч. сотр., Д. А. Котов¹, канд. техн. наук, доц.,

С. В. Гранько¹, канд. техн. наук, доц.,

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

² ГНУ "Институт порошковой металлургии", г. Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Поступила в редакцию 16.05.2017

Изучены особенности измельчения микродисперсных порошков кремния в нанодисперсные в результате механохимической активации. Приведены основные параметры, влияющие на процесс измельчения и свойства порошков. Исследованы физико-химические свойства нанодисперсных порошков кремния. Указаны условия достижения наномасштаба частиц 10...30 нм.

Ключевые слова: микро- и нанодисперсные порошки, наночастицы кремния, механохимическая активация, удельная плотность, температура плавления

Введение

В настоящее время возникла большая потребность в нанодисперсных порошках кремния, особенно кристаллической структуры, в различных областях техники, где в первую очередь используется способность нанокристаллического кремния к поглощению ультрафиолетового излучения. Это свойство востребовано в различных производствах. В парфюмерной промышленности нанодисперсные порошки кремния кристаллической структуры используют при изготовлении солнцезащитной косметики; в лакокрасочной промышленности введение таких порошков кремния повышает стойкость цвета и предотвращает быстрое выгорание; в текстильной промышленности изготовление красителей, содержащих нанокристаллический кремний, позволяет не только обеспечить стойкость и яркость цвета тканей, но и увеличить их прочность.

В автомобильной промышленности введение в лаки и краски нанокристаллического порошка кремния обеспечивает стойкость цвета и защитные функции покрытий, предотвращающие разрушение под действием УФ излучений.

Получение и исследование свойств высокодисперсных порошков различных веществ является актуальным разделом современной науки. Во-первых, это обусловлено практической необходимостью создания новых материалов, что в ряде случаев возможно только с использованием порошкообразных составляющих; во-вторых, проблема изучения очень малых частиц, особенно имеющих раз-

меры менее 100 нм, является составной частью более общей фундаментальной области знания, собирательно называемой "Нанотехнологии".

Исторически наибольшее распространение и промышленное применение получили нанодисперсные порошки оксидов кремния, алюминия и некоторых других элементов [1].

Физико-химические свойства порошков, строение наночастиц и, как следствие, область их применения во многом зависят от способа их получения. Поэтому совершенствуются известные способы получения порошков, интенсивно разрабатываются новые, такие как лазерные, механохимические, плазмохимические, золь-гель метод, метод электрического взрыва проводников и т. д. [1–6].

Особое внимание уделяется разработке высокопроизводительных и в то же время экономических и безопасных технологий производства наноразмерных порошков. Существенным недостатком существующих промышленных технологий получения порошков являются: использование хлора, фтора, кислот и других химически активных, опасных и ядовитых жидких и газообразных веществ; неконтролируемые условия получения; проведение синтеза в несколько стадий. Производительность основной массы новых методов мала.

Одним из признанных методов получения порошков является испарение твердых неорганических веществ с последующей конденсацией, однако существующие источники мощного нагрева имеют низкую производительность, либо для их применения требуются специальные вакуумные камеры или неактивные газы, поэтому развитие механохи-

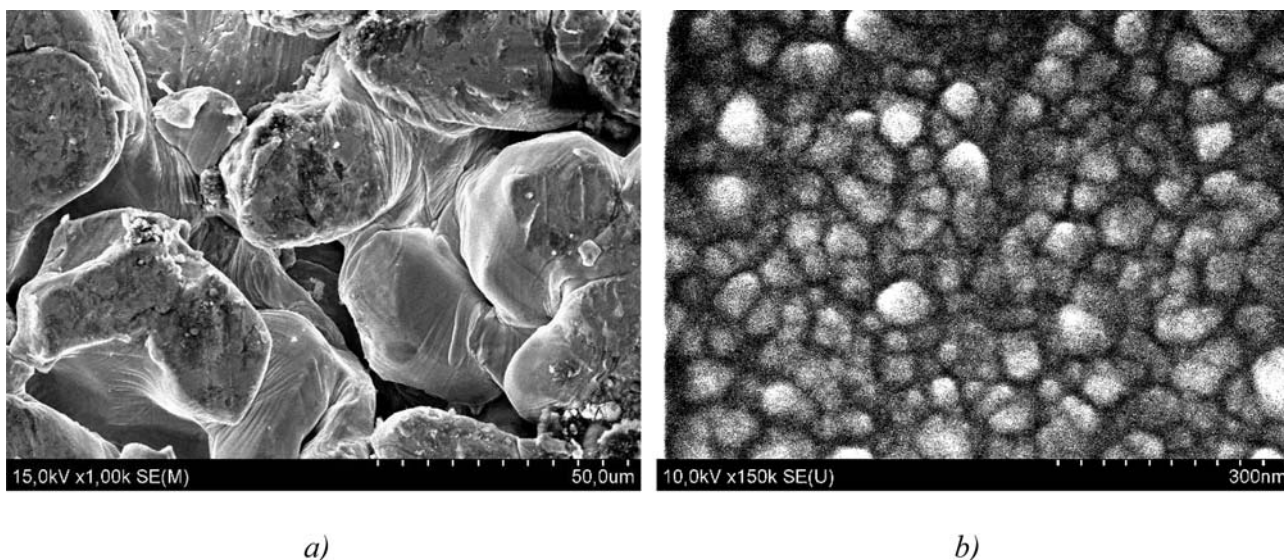


Рис. 1. Геометрическая форма и размеры частиц микро- (а) и нанодисперсных (б) порошков кремния
Fig. 1. Geometrical forms and sizes of the particles of the micro- (a) and nanodispersed (b) silicon powders

мической технологии получения наноразмерных порошков кремния является все еще актуальным и перспективным.

Цель работы — получение методом механохимии ультрадисперсных порошков кремния и исследование их физико-химических свойств.

Методика эксперимента

Микроразмерные (325 mesh, максимальный размер частиц $R = 43$ мкм) порошки кремния использовали для создания наноразмерных (ультрадисперсных) порошков (≤ 100 нм) (рис. 1). Наноразмерные порошки кремния получали путем механохими-

ческой обработки порошков кремния с размером частиц ≤ 43 мкм, которые получали в результате помола частиц кремния размером 1 мм в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-80. Механохимическую обработку порошков после вихревой струйной акустической мельницы ВИМ-80 в целях последующего их доизмельчения осуществляли в центробежно-планетарных мельницах АГО-2 или РМ-100 в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с^2 при использовании стальных барабанов и стальных и алундовых шаров диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров к массе обрабатываемого порошка преимущественно составляло 100:1. Для получения функций распределения частиц порошков кремния использовали метод идентификации параметров распределений частиц, представленных производителями порошков с размером частиц ≤ 43 мкм, с использованием технологии прямого поиска по экспериментальным гистограммам.

Благодаря такому подходу получены функции распределения частиц для микроразмерных порошков кремния, переработанных в вихревой структурной акустической мельнице ВИМ-80 при измельчении частиц кремния размером 1 мкм (рис. 2). Исследуемые образцы ультрадисперсных (наноразмерных) порошков кремния фракционировали по размеру частиц с помощью седиментации в петролейном эфире. Размеры частиц по фракциям определяли с помощью фотографий со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan) (рис. 3, 4). Таким образом, дисперсность порошка определена методом микроскопического анализа.

Содержание в порошке влаги определяли методом, основанным на отгонке инертным газом при

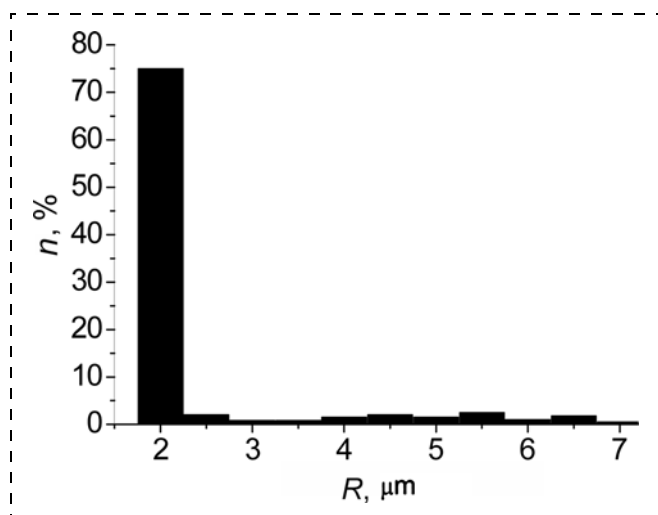


Рис. 2. Спектр распределения частиц порошка (n) по размеру (R) после измельчения в вихревой струйной акустической мельнице
Fig. 2. Spectrum of distribution of the powder particles (n) by the size (R) after crushing in a vortical jet acoustic mill

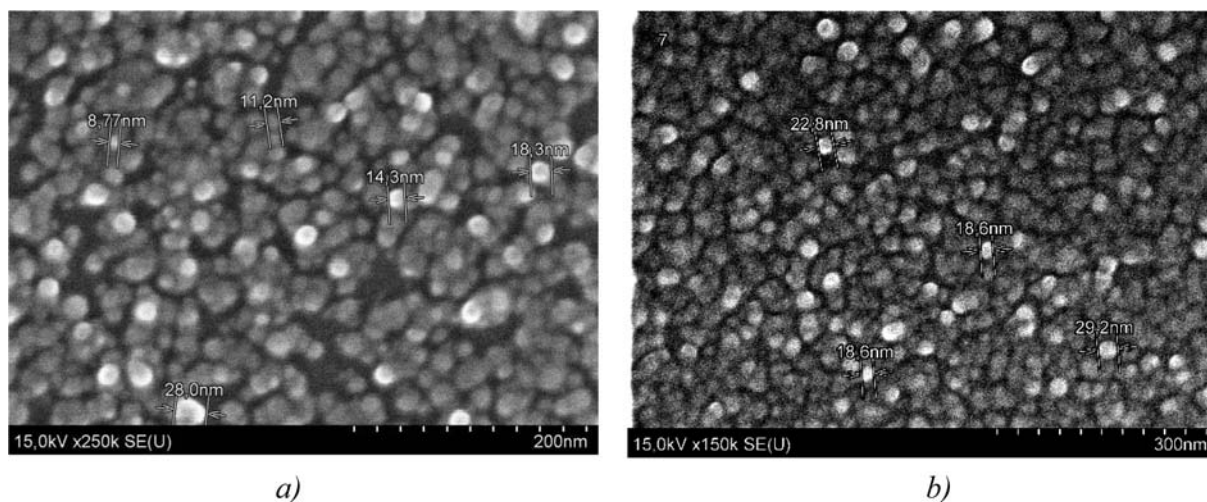


Рис. 3. Наноразмерные порошки, полученные в результате механоактивации (а) и комбинированного измельчения в вихревой струйной мельнице и с последующей механоактивацией (б)

Fig. 3. Nanosized powders received as a result of mechanoactivation (a) and a combined crushing in a vortical jet mill and with the subsequent mechanoactivation (b)

200 °С из металлического порошка воды и ее взаимодействию с реактивом К. Фишера при электрометрическом титровании.

Результаты исследования

Результаты исследований физико-химических свойств используемых порошков кремния показали, что насыпная плотность исходных микроразмерных порошков кремния дисперсностью ≤ 43 мкм составляет $0,57 \text{ г/см}^3$, а дисперсностью 2...7 мкм уже составляет $0,32 \text{ г/см}^3$; полученных механохимическим способом наноразмерных порошков с дисперсностью 30...70 нм — $0,057 \text{ г/см}^3$, а с дисперсностью 10...30 нм — $0,019 \text{ г/см}^3$.

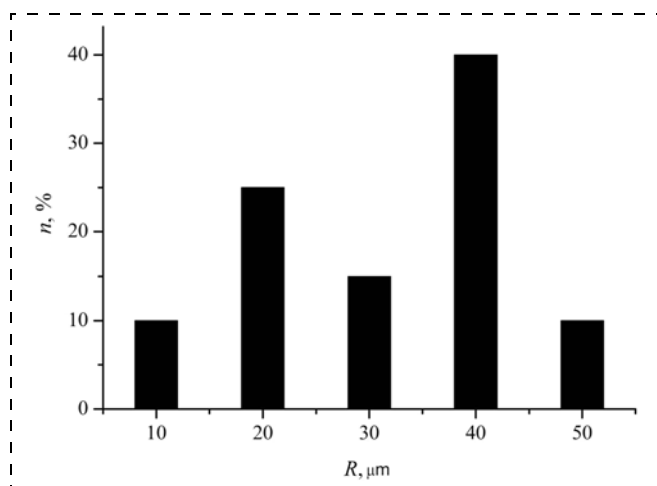


Рис. 4. Спектр распределения частиц порошка (n) по размеру (R) в нанодисперсных порошках кремния, полученных в результате механохимической обработки

Fig. 4. Spectrum of distribution of the particles of a powder (n) by the size (R) in the nanodispersed silicon powders received as a result of mechanochemical processing

Различие насыпной плотности порошков кремния возможно связано со структурой и толщиной поверхностного оксидного слоя частиц. По данным электронного просвечивающего микроскопа и рентгенофазового анализа частица наноразмерных порошков кремния диаметром 50 нм имеет рыхлую структуру оксидной оболочки, в составе которой находятся газы в количестве до 3 масс. %. Наноразмерные порошки кремния имеют более высокое значение гигроскопичности $\zeta = 6,2 \%$ и адсорбции влаги $\theta = 16,3 \%$ по сравнению с микроразмерным порошком кремния ($\zeta = 3,1 \%$, $\theta = 1,6 \%$), что подтверждает предположение о поверхностном характере взаимодействия частиц кремния с парами воды, находящимися в окружающей среде.

Экспериментальные данные по распределению частиц для нанодисперсного (10...50 нм) порошка кремния показаны в виде гистограммы, представляющей дифференциальную функцию счетного распределения частиц по размерам, на рис. 4. Данная гистограмма была получена обработкой микрофотографий порошка. Необходимо отметить, что в процессе длительного хранения нанодисперсного (10...50 нм) порошка кремния наноразмерные частицы могут образовывать агрегаты в виде "грозовидных образований" (рис. 5).

Обнаружено, что существует зависящий от исходного размера критический размер порошка, по достижению которого порошок кремния превращается в однородный по составу материал. По всей видимости, роль размера исходного материала состоит в обеспечении оптимальных условий измельчения в замкнутой системе в потоке воздушной среды. С уменьшением размеров исходных частиц перед измельчением ее контакт с соседней такой

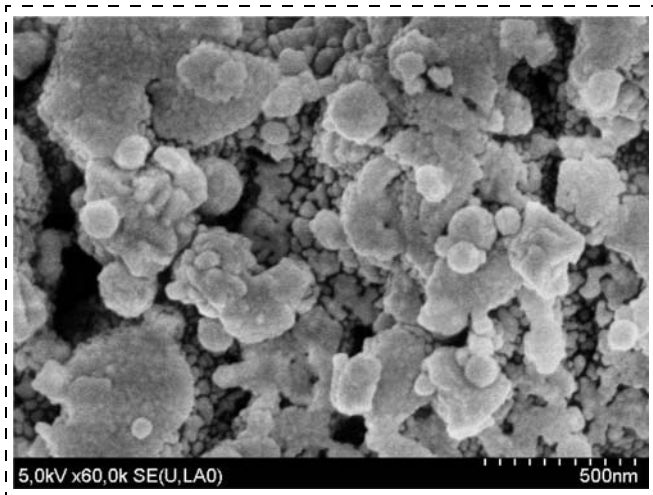


Рис. 5. Агрегация наноразмерных частиц кремния
Fig. 5. Aggregation of the nanosized silicon particles

же частицей усиливается, а скольжение друг относительно друга происходит равноценно по всей поверхности, что обеспечивает процесс однородного измельчения частиц в целом. Минимальными структурными элементами в частицах порошка, образующихся на поверхности достаточно крупных частиц размером 100...500 нм, являются микрочастицы, состоящие из четырех атомов кремния, сцепленных ковалентными связями. Переход к более сложным образованиям, например шестизвенным кольцам, представляет собой коллективный эффект и происходит одновременно с формированием более крупных структур, состоящих, по меньшей мере, из нескольких смежных циклов. Поле точечного контакта частиц в начальной фазе помола (измельчения) разрушает его циклическую структуру. При переходе к наноразмерам такое разрушение может вызвать нарушение кристаллической решетки с потерей дальнего порядка и переходу к аморфной фазе (рис. 6).

Распределение наночастиц по размеру в основном имеет бимодальный вид с частицами, соответствующими среднему диаметру 20,0 и 40,0 нм. Анализ изображений отдельных частиц свидетельствует о формировании порошков кремния сферической формы (рис. 7) с минимальным содержанием фракций. Таким образом, доизмельчение исходных порошков с размером частиц ≤ 43 мкм позволяет получить порошки с минимальным числом фракций, т. е. с частицами, близкими по размеру.

Порошки ультрадисперсного кремния — это особая морфологическая форма кремния (Si), получаемая в результате помола микроразмерных порошков, характеризуются наличием широкой гаммы различной размерности наночастиц с нарушенной кристаллической решеткой кремния. В зависимости от условий получают разную степень дисперсности порошков и их химический состав.

Исследования химического состава порошков кремния, измельченных с использованием стальных шаров и стальных барабанов, показали, что они содержат в своем составе незначительное количество железа (рис. 8, а).

Замена стальных шаров на алундовые позволяет исключить наличие железа в их составе и тем самым получить чистые по составу нанодисперсные порошки кремния (рис. 8, б).

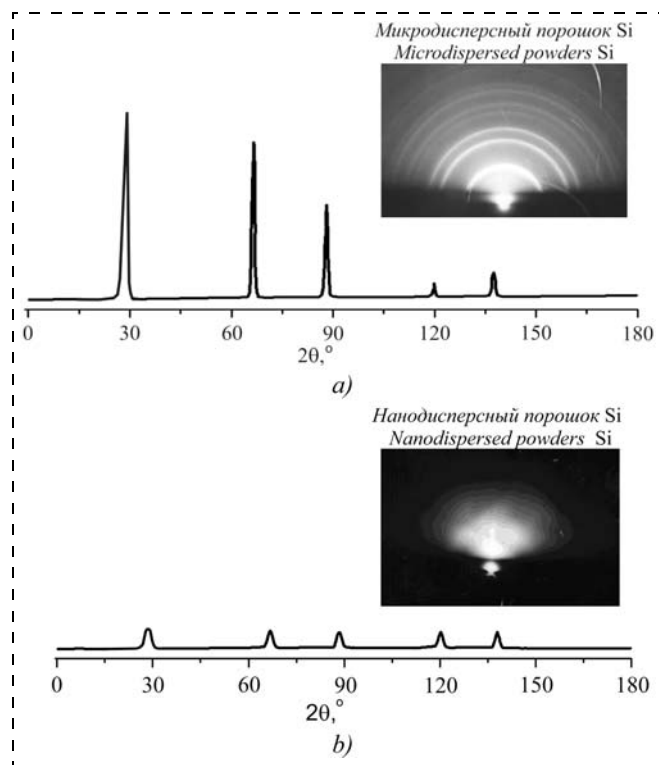


Рис. 6. Образование кристаллической (а) и аморфной (б) фаз порошков кремния в процессе механохимической активации
Fig. 6. Formation of a crystalline (a) and amorphous (b) phases of the silicon powders in the process of mechanochemical activation

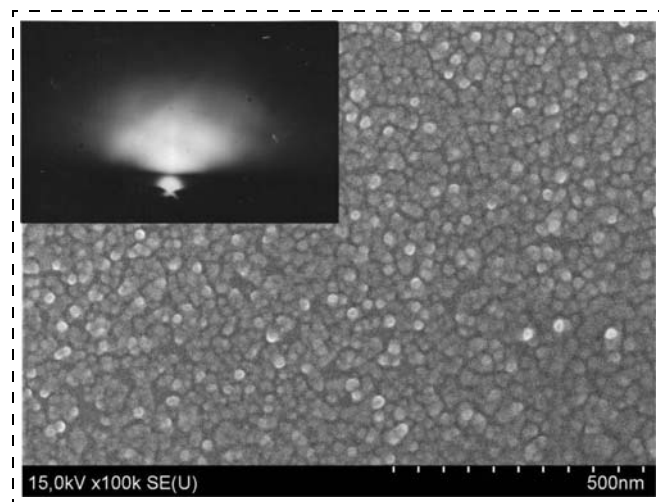


Рис. 7. Образование и распределение наночастиц порошка кремния с минимальным содержанием фракций
Fig. 7. Formation and distribution of nanoparticles of a silicon powder with the minimal content of fractions

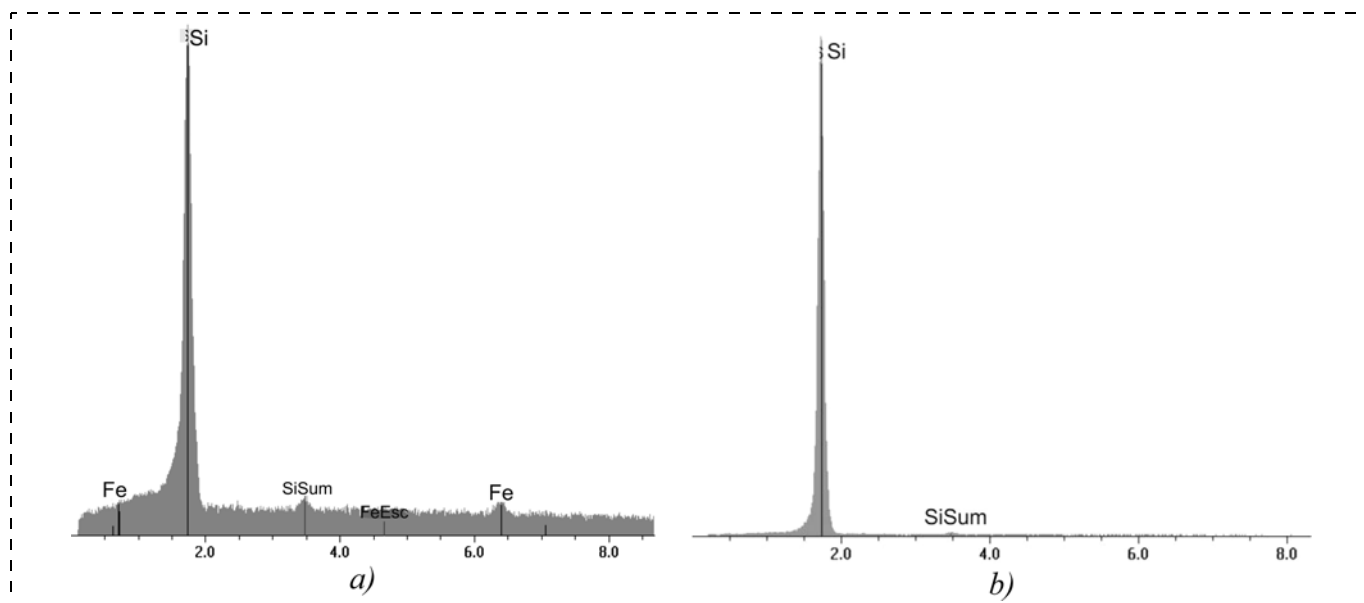


Рис. 8. Высокоэнергетические спектры от нанодисперсного порошка кремния, полученного в результате механического измельчения микроразмерных кристаллитов кремния с использованием стальных (а) и алундовых (б) шаров

Fig. 8. High-energy spectra from a nanodispersed silicon powder received as a result of a mechanical crushing of the micro-sized crystallites of silicon with the use of the steel spheres (a) alundum ones (b)

Причиной наличия железа в составе порошка, скорее всего, является трение стальных шаров о стальные стенки барабана. Замена стальных шаров на алундовые исключает этот эффект. Установлено, что порошки кремния, полученные с использованием алундовых шаров, практически рентгеноаморфны и не содержат в своем составе железо (рис. 8, б). Они характеризуются более высокой дисперсностью по отношению к порошкам, полученным в результате механического помола кремния с использованием стальных шаров. Как известно [1–6], для частиц ультрадисперсного диапазона размеров резко возрастает роль поверхности. Развитая поверхность ультрадисперсных систем в сочетании с особым, возбужденным состоянием поверхностных атомов и электронов предопределяет высокую реакционную способность и каталитическую активность ультрадисперсных частиц. Для ультрадисперсных порошков с частицами диаметром <25...30 нм начинают интенсивно изменяться практически все основные термодинамические и физические свойства: повышается свободная энергия, снижаются температуры испарения, плавления, рекристаллизации на десятки и даже сотни градусов. При размере частиц ультрадисперсных порошков (как металлов, так и неметаллов) 10...15 нм формируется по структуре совершенно другое вещество с новыми устойчивыми термодинамическими и физическими свойствами [1–6].

Это подтверждается и более высоким значением энтропии, оцененной по результатам калориметрических исследований в бомбовом калори-

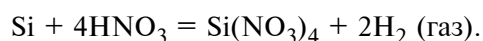
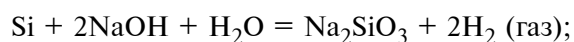
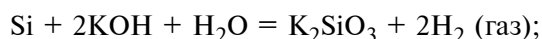
метре. Ее значение превышает в 1,4 раза значение энтропии для кристаллитов кремния размером 43 мкм и равно 26,15 Дж/моль · К и характеризуется более низкой температурой плавления 1322 °С (1414 °С) [7].

Увеличение значения энтропии, так же как и снижение температуры плавления, свидетельствуют об увеличении беспорядка в системе аморфизированных порошков кремния и, тем самым, изменении термодинамических параметров системы в целом.

Такие ультрадисперсные порошки кремния с размером частиц ≤10 нм легко разлагают воду при комнатной температуре на водород и кислород по реакции



легко окисляются кислородом воздуха по реакции $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ и активно взаимодействуют с гидроксидами и кислотами с выделением значительного количества теплоты:



Нанодисперсные порошки кремния хорошо поглощают водород при температуре от 373 до 773 К. Установлено, что активация микро- и нанодисперсных порошков кремния при температуре гидрирования 623 К в течение 30 мин и давлении водорода в проточном реакторе 0,25 МПа приводит к поглощению водорода в количестве, необ-

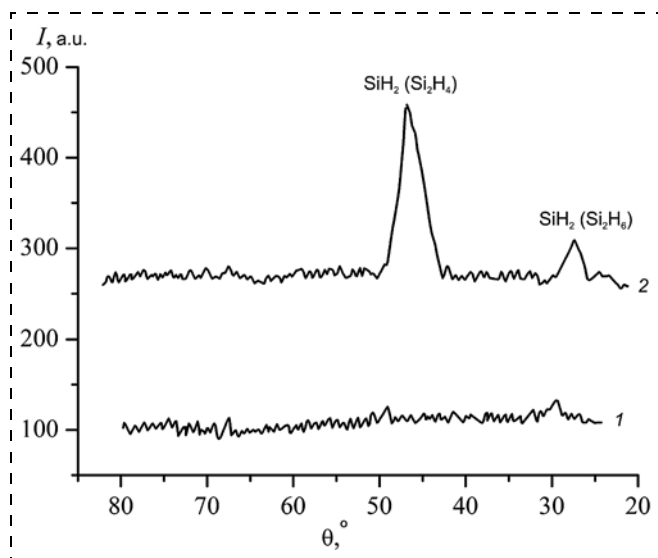


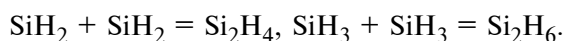
Рис. 9. Дифрактограммы от гидрированных микро- (1) и ультрадисперсных (2) порошков кремния

Fig. 9. Diffraction patterns from hydrogenated micro- (1) and super-dispersed (2) silicon powders

ходимом для образования гидрида кремния состава SiH_2 .

Согласно дифрактограммам (рис. 9) в результате такой обработки происходит аморфизация образца. В области, где должны находиться дифракционные максимумы кремния, наблюдается гало (спектр 1, рис. 9). Совокупность данных позволяет предположить, что активация в области температур от 277 до 373 К приводит к образованию рентгеноаморфного гидрида кремния. Увеличение времени термической активации до 45...60 мин не приводит к изменению фазового состава.

Аналогичные результаты получены при температуре 673 К и времени активации 5...15 мин. Дальнейшая обработка (гидрирование) в течение 20...30 мин приводит к образованию гидридов Si_2H_4 и Si_2H_6 (спектр 2, рис. 9). В данном случае гидрид образуется по реакциям:



Гидрид, образующийся при низкой температуре (≤ 573 К), находится в равновесном состоянии при гидрировании в проточном реакторе. С прекращением термического воздействия после гидрирования обработанный порошок переходит в метастабильное состояние.

Водород, поступающий в объем микро- и нанодисперсного порошка кремния в диапазоне температур 373...723 К за счет диффузионного процесса, может реагировать не только с атомами кремния с образованием гидридов типа SiH_2 , но и с гидридами менее активных радикалов такого типа, как Si_2H_4 , Si_2H_6 .

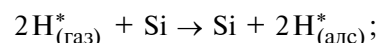
Отсюда можно сделать вывод, что исходный микро- и ультрадисперсный порошок кремния

полностью гидрируется по поверхности границ частиц до равновесного состояния. При этом в наводороживании микро- и нанодисперсного порошка кремния принимают участие и активные центры, возникающие при внедрении водорода, такие как H , Si^{2+} , SiH_2 , SiH_3 и т. п.

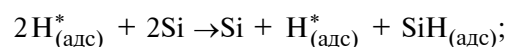
Процесс гидрирования имеет две явно выраженные стадии. Температура перехода между стадиями определяется дисперсностью микро- и нанодисперсных порошков кремния и структурой гидридов на поверхности частиц. Оптимальной температурой гидрирования следует принять температуру 623 К, при которой достигается максимальная подвижность атомов кремния при формировании гидрида. При температуре выше 723 К для гидрида Si_2H_4 (SiH_2) наблюдается резкое уменьшение содержания водорода (рис. 10).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость насыщения микро- и нанодисперсных порошков водородом при постоянной скорости потока в проточной системе зависит от температуры. Взаимодействие газовых частиц с поверхностью порошка кремния происходит через следующие стадии:

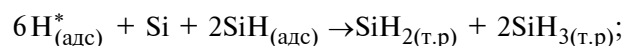
- недиссоциативная адсорбция



- диссоциативная адсорбция



- образование молекулярного продукта



- десорбция молекулярного продукта

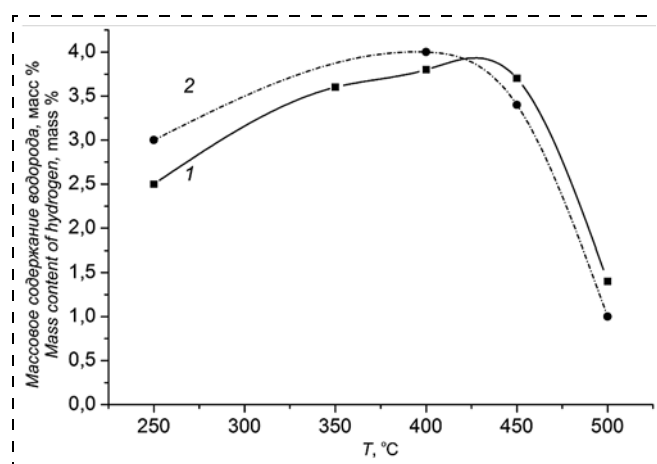
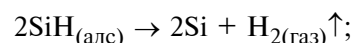


Рис. 10. Накопление водорода в порошке кремния в зависимости от температуры гидрирования: 1 — микродисперсный порошок, 2 — нанодисперсный порошок

Fig. 10. Accumulation of hydrogen in a silicon powder depending on temperature of hydrogenation: 1 — microdispersed powder, 2 — nanodispersed powder

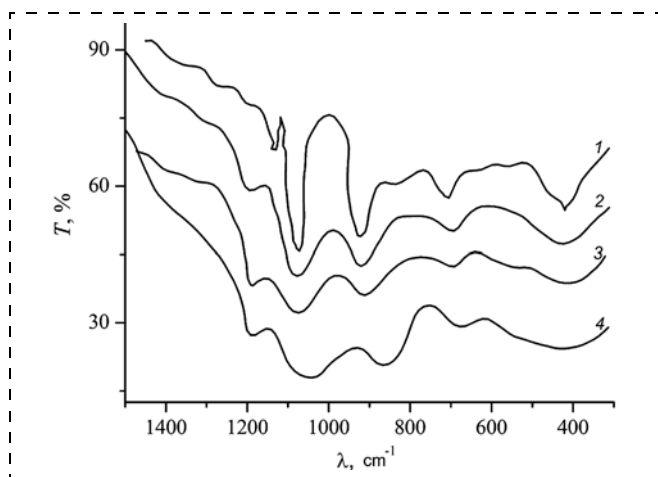
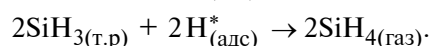
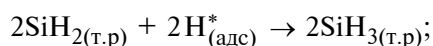


Рис. 11. ИК спектры продуктов окисления объемного монокристаллического кремния и порошков кремния: 1 — монокристаллический кремний, 2 — наноразмерный (10...30 нм), 3, 4 — микроразмерный порошок кремния (2...7) мкм и 43 мкм соответственно

Fig. 11. IR-spectra of products of oxidation of the volume mono-crystal silicon and silicon powders: 1 — monocrystal silicon, 2 — nanosized (10...30 nm), 3, 4 — microsized silicon powder (2...7) μm and 43 μm, accordingly

- удаление остатков



Благодаря тому, что реакционные частицы, такие как атомарный водород, вступают во взаимодействие с приведенными выше связями на поверхности частиц, образуются гидриды в результате ионно-индуцированной диссоциации нейтральных молекул и радикалов водорода, которые были первоначально адсорбированы из газовой фазы [8]. Соответственно освобождающиеся реакционные частицы тут же образуют связи Si—H без какой-либо миграции по поверхности. Проникновение атомов водорода в глубину порошков кремния и образование пассивных комплексов между атомами водорода и кремния с учетом различного рода мелких и глубоких центров, а также структурных дефектов приводит к существенной модификации свойств поверхности порошков [7, 9].

Установлено, что микроразмерные (2...43 мкм) порошки кремния имеют одну стадию интенсивного окисления, а наноразмерные порошки — две. Так, первая стадия для порошков с размером частиц 10...30 нм определяется температурой начала интенсивного окисления, равной 723 К, вторая стадия — температурой 883 К. Для наноразмерного порошка с размером частиц 50...70 нм температура начала интенсивного окисления равна 823 К. С уменьшением размера частиц кремния степень окисленности порошка возрастает от 26,4 (≤43 мкм) до 96,2 % (10...30 нм) во всем исследуемом интервале температур. ИК спектры продук-

тов окисления порошков кремния представлены на рис. 11.

Следовательно, размерность кристаллитов порошков кремния определяет их теплофизические и химические свойства.

Заключение

Таким образом, впервые обнаружено и исследовано изменение физико-химических свойств ультрадисперсных порошков кремния при измельчении до размера наночастиц 10...50 нм. Показано, что для созданных нанодисперсных порошков кремния с уменьшением размера кристаллитов до размера ≤70 нм происходит переход от кристаллической структуры к аморфной. Путем электронно-микроскопических и рентгеновских исследований порошков кремния оценены их состав, структура и физико-химические свойства.

В результате проведенных исследований впервые изучены особенности поведения ультрадисперсных порошков кремния с различными компонентами.

Результаты исследований показывают корреляцию между полнотой трансформации кристаллической фазы в аморфную фазу и исходным размером кристаллитов, а также между длительностью механохимической активации и соотношением масс шаров и порошка при измельчении.

Список литературы

1. Озерин А. Н. Нанопорошки в Российских нанотехнологиях // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1—2. С. 9—49.
2. Vollath D. Plasma synthesis of nanopowders // J. Nanopart. Res. 2008. Vol. 10. P. 39—57.
3. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов: учеб. пособ. / Под ред. акад. РАН Ю. Д. Третьякова. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. 115 с.
4. Болдарев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203—216.
5. Ковалевский А. А., Лабунов В. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В. Исследование особенностей образования полупроводникового дилицида титана // Журнал технической физики. 2016. Т. 86, № 9. С. 62—64.
6. Третьяков Ю. Д., Гулилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2005. Т. 78, № 9. С. 867—888.
7. Ковалевский А. А., Котов Д. А., Гранько С. В., Комар О. М., Корзун К. А. Физико-химические свойства наноструктурированных наноразмерных порошков кремния // Молодежь в науке—2016. Матер. XIII Междунар. научной конф. (22—25 ноября 2016), Минск, 2016. 297 с.
8. Ковалевский А. А., Долбик А. В., Шевченко А. А. Адсорбционная способность неспрессованных и спрессованных порошков кремния // 73 Междунар. научно-техн. конф. "Новые технологии изготовления многокристалльных модулей". (Минск—Нарочь 25—29 сентября 2006 г.). Доклады БГУИР. 2006. № 5.
9. Ковалевский А. А., Строгова А. С. Микро- и нанодисперсные порошки кремния. Свойства и использование // Lap Lambert Academic Publishing. 2012. 261 с.

A. A. Kovalevsky¹, Ph. D., Associate Professor, Leading Researcher, e-mail: a_kovalevsky@mail.ru,
A. S. Strogova¹, Ph. D., Senior Researcher, e-mail: strogova@bsuir.by, **A. A. Shevchenok**², Ph. D., Associate Professor, Leading Researcher, **D. A. Kotov**¹, Ph. D., Associate Professor, **S. V. Granko**¹, Ph. D., Associate Professor,
¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus,
² Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Belarus

Corresponding author:

Strogova Aleksandra S., Senior Researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus, e-mail: strogova@bsuir.by

Obtaining of Superdispersed Silicon Powders by the Method of Mechanochemistry and Research of their Physical and Chemical Properties

Received on May 16, 2017

Accepted on May 31, 2017

The authors studied specific features of grinding of microdispersed silicon powders into nanodispersed powders as a result of a mechanochemical activation, presented the key parameters influencing the process of crushing and the properties of the powders. They also investigated the physical and chemical properties of the nanodispersed silicon powders and specified the conditions for achievement of the dimensions of the nanoscale particles of 10–30 nanometers.

Keywords: micro and nanodispersed powders, silicon nanoparticles, mechanochemical activation, specific density, melting temperature

For citation:

Kovalevsky A. A., Strogova A. S., Shevchenok A. A., Kotov D. A., Granko S. V. Obtaining of Superdispersed Silicon Powders by the Method of Mechanochemistry and Research of their Physical and Chemical Properties, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 667–677.

DOI: 10.17587/nmst.19.667-677

Introduction

Now there is a great demand for the nanodispersed silicon powders, especially of a crystalline structure, in various technologies, which use the ability of nanocrystalline silicon to absorb the UV radiation. This property is claimed in various productions. In perfumery the nanodispersed silicon powders of a crystalline structure are used for manufacturing of the sun protection cosmetics; in the paint and varnish industry introduction of silicon powders raises stability of the colors and prevents fast fading; in the textile industry manufacturing of the dyes containing nanocrystalline silicon allows us to ensure stability and brightness of the colors of fabrics and to increase their durability.

In the motor industry introduction of the nanocrystalline silicon powders in varnishes and paints ensures color retention and protective functions of coatings preventing destruction under the influence of UV radiation.

Reception and research of superdispersed powders of various substances is an important field of science. First, this is due to a practical necessity of creation of new materials, which in some cases is possible only with the use of the powder-like components; secondly, the problem of studying of very small particles, especially having the sizes less than 100 nm, is a component part of a more general fundamental area of knowledge collectively called "Nanotechnologies".

Historically, the nanodispersed powders of oxides of silicon, aluminum and some other elements have been the most wide-spread and industrially applied [1].

The physical and chemical properties of the powders, the structure of the nanoparticles and, as a consequence, the sphere of their application, in many respects depend on the way of their obtaining. Therefore, the known ways of reception of the powders are being improved, and new ones, such as laser, mechanochemical, plasma-chemical, sol-gel methods, method of electric explosion of conductors, etc., are being intensively developed [1–6].

Special attention is given to development of high-efficiency, economic and safe technologies for production of the nanosized powders. An essential drawback of the existing industrial technologies for obtaining of the powders are: use of chlorine, fluorine, acids and other chemically active, hazardous and poisonous liquid and gaseous substances; uncontrollable conditions of reception, and synthesis carried out in several stages. Productivity of most of the new methods is low.

One of the recognized methods for reception of the powders is evaporation of the solid inorganic substances with the subsequent condensation, however, the existing sources of powerful heating have a low productivity, or require vacuum chambers or inactive gases, therefore, development of the mechanochemical technology for reception of the nanosized silicon powders is still topical and promising.

The aim of the work is obtaining by the mechanochemical method of the superdispersed powders of silicon and research of their physical and chemical properties.

Experiment technique

Microsized (325 mesh, the maximal size of R = particles is $43\text{ }\mu\text{m}$) silicon powders are used for creation of the nanosized (superdispersed) powders ($\leq 100\text{ nm}$) (fig. 1). The nanosized silicon powders were received by mechanochemical processing of silicon powders with the size of the particles $\leq 43\text{ }\mu\text{m}$ as a result of a grinding of the silicon particles with the size of 1 mm in VIM-80 vortical jet acoustic mill. After VIM-80 vortical jet acoustic mill the mechanochemical processing of the powders for the subsequent regrinding was carried out in AGO-2 or RM-100 centrifugal-planetary mills in the atmosphere of argon at acceleration of 400 m/s^2 and the use of drums, steel and alundum spheres with diameter of 5 mm . The correlation of the weight of the spheres to the weight of the processed powder was 100:1. For reception of the functions of distribution of the particles of the silicon powders, they used the method of identification of the parameters of the distributions of the particles presented by manufacturers of the powders with the size of the particles $\leq 43\text{ }\mu\text{m}$, with the use of a direct search by experimental histograms.

Due to such an approach the functions of distribution of particles for the microsized silicon powders processed in VIM-80 vortical structural acoustic mill during crushing of silicon particles with the size of $1\text{ }\mu\text{m}$ were obtained (fig. 2). The investigated samples of the superdispersed (nanosized) silicon powders were fractionated by the size of the particles by means of sedimentation in petroleum-ether. The sizes of the particles by fractions were determined by means of photos made by S-4800 scanning electronic microscope (Hitachi, Japan) (fig. 3, 4). Thus, the dispersion of a powder was determined by the method of the microscopic analysis.

The content of moisture in a powder was determined by the method based on distillation of water by an inert gas at $200\text{ }^\circ\text{C}$ from a metal powder and its interaction with a reactant of K. Fisher during electro-metric titration.

Results of research

Results of the research of the physical and chemical properties of the used silicon powders demonstrated that the bulk density of the initial microsized powders of silicon with dispersion $\leq 43\text{ }\mu\text{m}$ was 0.57 g/cm^3 , while for dispersion of $2\text{...}7\text{ }\mu\text{m}$ it was already 0.32 g/cm^3 , and for the nanosized powders obtained by mechanochemical method with dispersion of $30\text{...}70\text{ nm}$ — 0.057 g/cm^3 , and with dispersion of $10\text{...}30\text{ nm}$ — 0.019 g/cm^3 .

The difference in the bulk densities of the silicon powders is, probably, connected with the structure and thickness of the surface oxide layer of the particles. According to the data from a scanning transmission electron microscope and X-ray-phase analysis, a par-

ticle of the nanosized powders of silicon with diameter of 50 nm has a friable structure of an oxide cover, the composition of which contains gases in quantity up to $3\text{ mass \%}$. The nanosized silicon powders have a higher value of hygroscopicity $\zeta = 6.2\text{ \%}$, and moisture absorption $\theta = 16.3\text{ \%}$ in comparison with the microsized silicon powder ($\zeta = 3.1\text{ \%}$, $\theta = 1.6\text{ \%}$), which confirms the assumption of the superficial character of interaction of the silicon particles with the vapors of water contained in the environment.

Experimental data concerning distribution of the particles for the nanodispersed ($10\text{...}50\text{ nm}$) silicon powder are shown in the form of a histogram representing the differential function of the counting distribution of the particles by sizes (fig. 4). The given histogram was received by processing of microphotos of a powder. It is necessary to point out, that in the course of a prolonged storage of the nanodispersed ($10\text{...}50\text{ nm}$) silicon powder the nanosized particles can form aggregates in a form of "racemose formations" (fig. 5).

It was discovered that there was a critical size of a powder depending on the initial size, upon achievement of which the silicon powder turned into a material, homogeneous by its composition. Most likely, the role of the size of the initial material consists in provision of the optimal conditions for crushing in a closed system in a flow of the air environment. With a reduction of the sizes of the initial particles, before crushing, the contact of a particle with the neighboring same kind of a particle becomes stronger, while sliding of the particles in relation to each other is equivalent on all of the surface, which ensures a process of homogeneous crushing of the particles, in general. The minimal structural elements in the powder particles formed on the surface of rather big particles with the size of $100\text{...}500\text{ nm}$, are the microparticles consisting of four atoms of silicon, linked by covalent bonds. Transition to more complex formations, for example, six-link rings, represents a collective effect and occurs simultaneously with formation of larger structures consisting, at least, of several related cycles. After a point contact in the initial phase of grinding (crushing) its cyclic structure is destroyed. During transition to nanosizes such a destruction can cause infringement of a crystal lattice with a loss of a long range ordering and transition to an amorphous phase (fig. 6).

Distribution of nanoparticles by sizes basically has a bimodal character with the particles corresponding to the average diameter of 20.0 and 40.0 nm . Analysis of images of separate particles testifies to formation of the silicon powders of a spherical form (fig. 7) with a minimal content of fractions. Thus, regrinding of the initial powders with the size of particles $\leq 43\text{ }\mu\text{m}$ allows us to receive powders with the minimal number of fractions, i.e. with the particles close by their sizes.

Powders of the superdispersed silicon are a special morphological form of silicon (Si), received as a result

of grinding of the micro-sized powders. They are characterized by presence of a wide scale of various-dimension nanoparticles with a broken crystal lattice of silicon. Depending on the conditions, different degrees of dispersion of the powders and their chemical compositions are received. Research of the chemical composition of the silicon powders crushed with the use of the steel spheres and steel drums, demonstrated, that they contained an insignificant quantity of iron (fig. 8, *a*).

Replacement of the steel spheres with alundum ones allows us to exclude iron from their composition and thus obtain nanodispersed silicon powders, pure by their composition (fig. 8, *b*).

The reason, which caused the presence of iron in the composition of a powder, most likely, was the friction between the steel spheres and the steel walls of a drum. Replacement of the steel spheres with alundum ones excluded this effect. It was established, that the silicon powders received with the use of the alundum spheres, were practically X-ray amorphous and did not contain iron in their composition (fig. 8, *b*). They are characterized by higher dispersion in relation to the powders received as a result of a mechanical grinding of silicon with the use of the steel spheres. As is known, for the particles of a superdispersed range the role of the surface increases sharply. A ramified surface of the superdispersed systems in combination with a special, excited state of the surface atoms and electrons predetermines a high reactionary ability and catalytic activity of the superdispersed particles. Practically all the basic thermodynamic and physical properties of the superdispersed powders with particles of diameter <25–30 nm begin to change intensively: free energy raises, temperatures of evaporation, fusion and recrystallization decrease by tens and even hundreds of degrees. At the size of the particles of the powders (both metals and non-metals) of 10...15 nm a substance with an absolutely different structure and new stable thermodynamic and physical properties is formed [1–6].

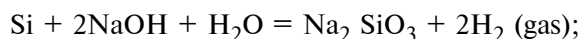
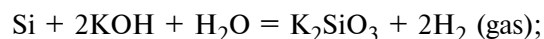
This is also proved by a higher value of the entropy estimated by the results of the calorimetric research in a bomb calorimeter. Its value 1.4 times exceeds the value of the entropy for the silicon crystallites with the size of 43 micrometers and is equal to 26.15 J/mol · K and is characterized by a lower temperature of fusion 1322 °C (1414 °C) [7].

Increase of the entropy as well as a decrease of the temperature of fusion testify to an increase of the disorder in the system of amorphized silicon powders and thus to a change of the thermodynamic parameters of the system as a whole.

Such superdispersed silicon powders with the size of the particles ≤10 nm easily decompose water at a room temperature into hydrogen and oxygen by the following reaction:



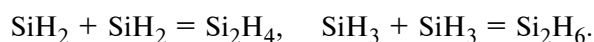
They are oxidized easily by the air oxygen by reaction $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ and interact actively with the hydroxides and acids with allocation of a significant amount of heat:



The nanodispersed silicon powders absorb hydrogen well at temperature from 373 up to 773 K. It was established, that activation of the micro- and nanodispersed silicon powders at temperature of hydrogenation of 623 K during 30 min. and pressure of hydrogen in a flowing reactor of 0.25 MPa led to the hydrogen absorption in the quantity, necessary for formation of silicon hydride of SiH_2 composition.

According to the diffraction patterns (fig. 9), as a result of such processing an amorphization of a sample occurs. In the area of the expected diffraction maxima of silicon, a halo is observed (spectrum 1, fig. 9). The sum total of the data allows us to assume, that activation in the field of temperatures from 277 up to 373 K leads to formation of an X-ray amorphous silicon hydride. An increase of the time of the thermal activation up to 45...60 min. does not lead to a change of the phase composition.

Similar results were obtained at 673 K and activation time of 5...15 min. The further processing (hydrogenation) during 20...30 min. led to formation of hydrides of Si_2H_4 and Si_2H_6 (spectrum 2, fig. 9). In this case the hydride is formed by the following reactions:



The hydride forming at the temperature (≤573 K) is in equilibrium state during hydrogenation in a flow reactor. With termination of the thermal influence after the hydrogenation the processed powder comes to a metastable state.

The hydrogen, coming to the volume of the micro- and nanodispersed silicon powder in the range of temperatures of 373...723 K, due to the diffusion process, can react not only with the atoms of silicon with formation of hydrides of SiH_2 type, but also with the hydrides of less active radicals of such type as Si_2H_4 , Si_2H_6 .

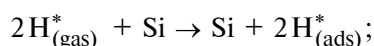
From here it is possible to draw a conclusion, that the initial micro- and superdispersed silicon powder is completely hydrogenated on the surface of the particles' borders up to the equilibrium state. At that, the active centers arising during introduction of hydrogen, such as H , Si^{2+} , SiH_2 , SiH_3 , etc., also take part in hydrogen saturation of the micro- and nanodispersed silicon powder.

The hydrogenation process has two obviously expressed stages. The temperature of the transition between the stages is determined by the dispersion of the micro- and nanodispersed silicon powders and the

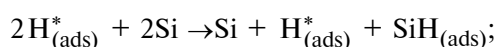
structure of the hydrides on the surface of the particles. As the optimal temperature of hydrogenation we should assume the temperature of 623 K, at which the maximal mobility of the atoms of silicon is reached during the hydride formation. At temperature over 723 K for hydride of Si_2H_4 (SiH_2) a sharp reduction of the content of hydrogen is observed (fig. 10).

The received experimental data testify that the speed of saturation of the micro- and nanodispersed powders with hydrogen at a constant speed of a flow in a flow system depends on temperature. Interaction of the gas particles with the surface of a silicon powder goes through the following stages:

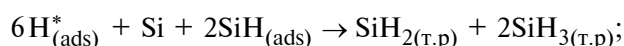
- Nondissociative adsorption:



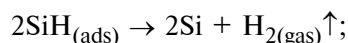
- Dissociative adsorption:



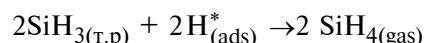
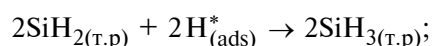
- Formation of a molecular product:



- Desorption of a molecular product:



- Removal of the remainders:



Due to the fact that the reaction particles, such as atomic hydrogen, enter into interaction with the above bonds on the surface of the particles, the hydrides are formed as a result of the ion-induced dissociation of the neutral molecules and radicals of hydrogen, which originally were adsorbed from the gas phase [8]. Accordingly, the released reaction particles, at once, form Si—H bonds without any migration on the surface. Penetration of the atoms of hydrogen into the depth of the silicon powders and formation of passive complexes between the atoms of hydrogen and silicon, with account of various sort of small and deep centers, and also structural defects, lead to an essential modification of the properties of the powders' surface [7, 9].

It was established, that the micro-sized (2...43 μm) silicon powders had one stage of intensive oxidation, while the nano-sized powders — two. Thus, the first stage for the powders with the size of the particles of 10...30 nm is determined by the temperature of the beginning of the intensive oxidation, equal to 723 K, the second stage — by the temperature of 883 K. For a nano-sized powder with the size of the particles of 50...70 nm the temperature of the beginning of the intensive oxidation is equal to 823 K. With a reduction of the size of the silicon particles the degree of oxidation of a powder increases from 26.4 % ($\leq 43 \mu\text{m}$) up to 96.2 % (10...30 nm) in all the investigated range of tem-

peratures. IR spectra of the products of oxidation of the silicon powders (fig. 11).

Hence, the dimension of the crystallites of the silicon powders determines their thermalphysic and chemical properties.

Conclusion

Thus, for the first time a change of the physical-chemical properties of the superdispersed silicon powders during their crushing down to the size of the particles of 10...50 nm was discovered and investigated. It was demonstrated, that for the created nanodispersed silicon powders with a reduction of the size of the crystallites down to the size ≤ 70 nm a transition occurred from a crystalline structure to the amorphous one. By means of the electron-microscope and x-ray research of the silicon powders their composition, structure and physical-chemical properties were estimated.

As a result of the undertaken research the specific features of the behavior of the superdispersed silicon powders with various components were studied for the first time.

Results of the research show a correlation between the completeness of transformation of the crystalline phase into the amorphous phase and the initial size of the crystallites, and also between the duration of the mechanochemical activation and correlation of the weights of the spheres and a powder during crushing.

References

1. **Ozerin A. N.** Nanoporoshki v Rossijskikh nanotekhnologii, *Russ. nanotekhnologii*, 2009, vol. 4, no. 1—2, pp. 9—49 (in Russian).
2. **Vollath D.** Plasma synthesis of nanopowders, *J. Nanopart. Res.*, 2008, vol. 10, pp. 39—57.
3. **Krasnaja kniga mikrostruktur novyh funkcional'nyh materialov:** ucheb. pos. / Pod red. akad. RAN Ju. D. Tret'jakova. Moscow, MGU im. M. V. Lomonosova, 2006. 115 p. (in Russian).
4. **Boldarev V. V.** Mehanohimija i mehanicheskaja aktivacija tverdyh veshhestv, *Uspehi himii*, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203—216 (in Russian).
5. **Kovalevskij A. A., Labunov V. A., Strogova A. S., Cybul'skij V. V.** Issledovanie osobennostej obrazovaniya poluprovodnikovogo disilicida titana, *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2016, vol. 86, no. 9, pp. 62—64 (in Russian).
6. **Tret'jakov Ju. D., Gudilin E. A.** Osnovnye napravlenija fundamental'nyh i orientirovannyh issledovanij v oblasti nanomaterialov, *Uspehi himii*, 2005, vol. 78, no. 9, pp. 867—888 (in Russian).
7. **Kovalevskij A. A., Kotov D. A., Gran'ko S. V., Komar O. M., Korzun K. A.** Fiziko-himicheskie svojstva nanostrukturirovannyh nanorazmernyh poroshkov kremnija, *Molodezh' v nauke—2016*. Mater. XIII Mezhdunar. nauchnoj konf. (22—25 nojabrja 2016), Minsk, 2016. 297 p.
8. **Kovalevskij A. A., Dolbik A. V., Shevchenok A. A.** Adsorbcionnaja sposobnost' nespressovannyh i spressovannyh poroshkov kremnija, *73 — Mezhdunarodnaja nauchno-tekhnicheskaja konferencija "Novye tekhnologii izgotovlenija mnogokristal'nyh modulej"* (Minsk—Naroch' 25—29 sentjabrja 2006 g.). Doklady BGUIR, 2006, no. 5 (in Russian).
9. **Kovalevskij A. A., Strogova A. S.** Mikro- i nanodispersnye poroshki kremnija. Svojstva i ispol'zovanie, *Lap Lambert Academic Publishing*, 2012, 261 p. (in Russian).

Н. А. Зайцев, д-р техн. наук, проф., советник ген. директора, e-mail: nzajtsev@mikron.ru,
Г. Я. Красников, акад. РАН, д-р техн. наук, проф., ген. директор,
 АО "Научно-исследовательский институт молекулярной электроники", Москва, 124460, Зеленоград

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ Si—O НА СТРУКТУРНО-ПРИМЕСНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Поступила в редакцию 17.05.2017

В связи с уменьшением линейных полупроводниковых приборов исследование системы Si—SiO₂ с использованием современных методов становится актуальным. Данная работа посвящена изучению особенностей химической связи кислорода с кремнием, от которой зависят физико-химические свойства диоксида кремния, и в конечном счете параметры полупроводниковых приборов.

Ключевые слова: диоксид кремния, химическая связь Si—SiO₂, структурно-примесные свойства

Высокая структурная подвижность диоксида кремния связана с изменением угла химической связи Si—O—Si из ионной и ковалентной составляющих [1]. Ковалентная химическая связь имеет σ - и π -компоненты, значения которых могут локально изменяться. Так, π -составляющая химической связи растет с увеличением угла φ . Это изменение в общем виде связано с увеличением поляризуемости химической связи. Изменение значений компонент (σ и π) не влияет на энергию связи, поэтому могут существовать различные структурные образования с почти одинаковой энергией. Предполагается, что энергетически наиболее выгоден угол $\varphi = 144^\circ$, соответствующий самой стабильной форме кремнезема — α -кварцу. При этом существует и равновесное расстояние Si—O, равное 0,160 нм.

Атомы примеси (М), находящиеся в непосредственной близости от атома кислорода, участвующего в связи Si—O, также притягивают его, являясь, таким образом, конкурентами атому кремния, что вызывает ослабление химической связи кремния с кислородом. Чем больше число связей М—O, образуемых одним и тем же атомом кислорода, и чем прочнее эти связи, тем слабее становится связь Si—O, и тем больше будет расстояние между атомами кремния и кислорода. Так, образование химических связей O—H и O—Na в структуре SiO₂ также уменьшает значение π -составляющей химической связи Si—O [2].

Экспериментально установлено [1], что связи Si—O_м между атомом кремния и мостиковым атомом кислорода в среднем приблизительно на 0,0025 нм длиннее средних связей Si—O_к между атомом кремния и концевым атомом кислорода (O_к). Экспериментальные исследования показывают, что значение отрицательного заряда на мостиковых атомах кислорода несколько меньше, чем на концевых атомах кислорода.

Изменение вклада π -составляющей в общую энергию химической связи Si—O сопровождается структурными изменениями диоксида кремния. Как отмечалось, уменьшение расстояния Si—O приводит к росту π -составляющей химической связи, а также к увеличению размера структурного кольца. Так как в структурном отношении термически окисленные слои кремния неоднородны по размеру колец, то можно сделать вывод, что в переходном слое Si—SiO₂ вклад π -составляющей в общую компоненту химической связи минимален. Другими словами, химическая связь кремния с кислородом имеет большую степень ионности на границе полупроводник — диэлектрик, чем в объеме диоксида кремния.

Наличие механических напряжений на границе Si—SiO₂ приводит к деформации химической связи Si—O, что сопровождается ее поляризацией. Как следует из таблицы, увеличение угла химической связи Si—O—Si способствует росту поляризуемости, а также уменьшению ее длины.

Корреляция между длиной химической связи и ее углом определяется формулой [2]

$$d_{\text{Si—O}} = 0,1526 - 0,0068 \sin \varphi. \quad (1)$$

В целях повышения структурно-примесной стабильности системы Si—SiO₂ необходимо привести ее в состояние устойчивого термодинамического равновесия. Для этого необходимо, чтобы в этой системе прошли релаксационные процессы, связанные с изменением ее структурно-примесного состояния, которое обеспечивает для этой системы устойчивое метастабильное состояние равновесия.

Зависимость длины химической связи Si—O от значения валентного угла φ

Dependence of the length of the chemical bond of Si—O
on the value of the valent angle of φ

$d_{\text{Si—O}}, \text{ nm}$ $\varphi, ^\circ$	0,1662 120	0,1632 130	1,1615 140	0,1605 150	0,1598 160	0,1595 170	0,1594 180
--	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Известно, что в процессе термического окисления кремния на границе раздела фаз возникают механические напряжения, приводящие к деформации тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или к их взаимной разориентации. Так как энергия связи O—O практически на порядок ниже энергии связи Si—O , ковалентный радиус кремния выше, чем радиус кислорода, то можно предположить, что деформация тетраэдра выразится в некотором смещении кислородного окружения относительно атома кремния. Это предположение согласуется с гипотезой о строении стекла, высказанной С. М. Бреховских и подтвержденной квантово-механическими расчетами [1]. Гипотеза о деформации тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ подкреплена также экспериментальными результатами. Термически окисленные слои кремния имеют существенное различие в значениях статической (ϵ_s) и оптической (ϵ_o) диэлектрической проницаемости. Это различие ($\epsilon_s > \epsilon_o$) можно объяснить поляризацией, обусловленной деформацией тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Кроме этого, электрофизические исследования слоев диоксида кремния указывают на некоторое смещение кремния в кремнекислородном тетраэдре по сравнению с его кристаллическими модификациями. Таким образом, в результате деформации тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ образуется комплекс, обладающий дипольным моментом, значение которого зависит от структуры комплекса.

Возникновение поляризации возможно, если сила $F_{\text{эфф}}$, действующая на тетраэдр, превышает упругую силу: $F_{\text{эфф}} > kx$ (k — коэффициент упругой связи, x — смещение центра положительного заряда относительно отрицательного). Так как значения величины $F_{\text{эфф}}$ максимально на границе раздела Si—SiO_2 , то можно говорить о преимущественной поляризации приповерхностных слоев SiO_2 . С квантово-механической точки зрения деформация тетраэдров, выраженная в изменении длины связей Si—O , должна приводить к некоторой разориентации d -орбиталей кремния и p -орбиталей кислорода. Это способствует изменению энергии донорно-акцепторных связей ($d_\pi - p_\pi$) и образованию нового варианта гибридизации атомов кислорода Sp^n ($2 > n > 1$), что и находит отражение в различных вариациях значения угла Si—O—Si . Очевидно, что это также должно приводить и к изменению степени ковалентности связи Si—O и, соответственно, значению ее дипольного момента. Смещение атома кремния от центра кислородного тетраэдра приводит к различию в значениях энергии связей Si—O , его образующих, поэтому силовое поле способствует разрыву самого слабого звена связей Si—O—Si . Как показывает эксперимент [4], разрушение диоксида кремния имеет гетеролитический механизм. Это объясняется тем, что в результате разрыва химических связей пе-

рестраивается электронная структура комплексов $=\text{Si—O—Si}=$, что связано с упрочнением связей $=\text{Si}+$ по сравнению со связями $=\text{Si}$ (две черточки означают ковалентную связь).

Образовавшиеся дипольные комплексы в структуре SiO_2 взаимодействуют друг с другом. При этом дипольные моменты ориентируются так, что энергия этих комплексов становится минимальной. Это возможно в том случае, если диполи будут ориентироваться по электрическому полю, возникающему в диэлектрическом слое в результате термического окисления кремния. По мере роста слоя диоксида кремния это поле ослабляется, поэтому тетраэдры, находящиеся на большем расстоянии от границы Si—SiO_2 , под действием механических напряжений могут уже более свободно поворачиваться относительно друг друга, в результате чего упорядочиваются вышележащие слои SiO_2 и одновременно с этим компенсируются их дипольные моменты. Однако следует отметить, что на подвижность тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ оказывает влияние вязкость слоя диоксида кремния, которая растет с увеличением расстояния от границы Si—SiO_2 .

При окислении кремния лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования оксида. Генерация свободного объема происходит в результате вязкого течения SiO_2 . Исходя из данных работы (3), скорость роста оксида (dx/dt) можно записать как

$$\frac{dx}{dt} = K_A p^n \exp\{-[\Delta E_1 + \Delta E_v/kT]\}, \quad (2)$$

где K_A — константа скорости химической реакции; n — ее порядок; p — давление окислителя; ΔE_1 — энергия связи Si—Si в подложке; ΔE_v — энергия образования свободного объема; T — абсолютная температура; ΔE_v представляет собой не что иное, как энергию активации вязкого течения SiO_2 .

Вязкость оксида

$$\eta = A \exp[\Delta E_v/kT] \quad (3)$$

и энергия образования свободного объема не являются константами, а зависят от температуры окисления кремния и внутреннего строения SiO_2 .

Известно, что слои SiO_2 на кремнии имеют аморфную структуру и состоят из жестких тетраэдров SiO_2 , объединенных в кольцевые структуры. Число звеньев в кольце — возрастающая функция угла ϕ мостиковой связи Si—O—Si между соседними тетраэдрами, например в шестичленных кольцах $\phi = 144^\circ$, а в четырехчленных — 120° .

В слоях SiO_2 вдали от границы раздела Si—SiO_2 преобладают шестизвенные кольца, присутствуют также и кольца других размеров. По мере приближения к подложке, начиная с расстояния 6 нм, наблюдается постепенное уменьшение доли шестичленных колец и возрастание содержания че-

тырехчленных, характеризующееся убыванием φ . В слое оксида непосредственно на границе раздела Si—SiO₂ находится 10—15 % шестичленных колец, остальное — четырехзвенные кольца.

Вследствие несоответствия молярных объемов Si и SiO₂ в оксиде возникают внутренние сжимающие напряжения, которые максимальны на границе раздела и релаксируют по мере продвижения в глубину диоксида кремния [1]. Падение уровня напряжений сопровождается увеличением φ и аппроксимируется либо экспоненциальной, либо линейной зависимостью. На основании результатов этой работы предположим, что изменение от расстояния x до границы раздела происходит по следующему закону:

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_0 - \Delta\varphi_0(1 - x/\lambda), \quad x < \lambda, \\ \varphi &= \varphi_0, \quad x \geq \lambda,\end{aligned}\quad (4)$$

$$\text{где } \varphi_0 = 144^\circ, \Delta\varphi_0 \geq 20^\circ, \lambda = 6 \text{ нм.} \quad (5)$$

Вязкость стекол, в том числе и стеклообразного диоксида кремния, во многом определяется внутренним строением вещества. В этом случае изменение мостикового угла связи Si—O—Si сопровождается изменением вязкости SiO₂.

В настоящее время не существует единой теории вязкости стекол. К неплохому совпадению с экспериментом приводит полуэмпирическое уравнение Дулитла [1]:

$$\eta = A \exp[BV_0/V_f], \quad (6)$$

где A , B — константы ($B = 1$); V_0 — равновесный объем стеклообразной жидкости (расплава); V_f — свободный объем, имеющий смысл избыточного объема расплава по отношению к "твердому" стеклу, если бы оно оставалось "твердым" при нагреве до температуры расплава T стекла:

$$\begin{aligned}V_f &= (\alpha_1 - \alpha_2)V_0(T - T_0), \text{ при } T > T_0, \\ V_f &= 0, \text{ при } T < T_0,\end{aligned}\quad (7)$$

где T_0 — минимальная температура, выше которой наблюдается вязкое течение.

Для SiO₂ значение $T_0 \approx 1170...1220$ К. При $T < T_0$ вязкость SiO₂ становится бесконечно большой. Коэффициент объемного термического расширения "твердого" стекла $\alpha_2 \approx 10...7$ К⁻¹, а жидкости — $\alpha_1 = 10^{-4}$ К⁻¹, поэтому α_2 в формуле (7) можно пренебречь. Коэффициент термического расширения определяется внутренней структурой и свойствами вещества.

В первом приближении плотность ρ стеклообразного кварца обратно пропорциональна кубу расстояния между ближайшими атомами кремния Si—Si.

Остановимся на соответствии выражения экспериментальным данным по окислению кремния. При этом следует иметь в виду, что в эксперимен-

тальных результатах, полученных авторами, имеются заметные различия, приводящие к многочисленным аппроксимирующим законам $x(t)$: линейному, линейно-параболическому, логарифмическому, обратному логарифмическому, степенному и их комбинациям. Введение ряда подгоночных параметров позволяет с хорошей точностью применять упомянутые зависимости для описания экспериментальных данных, поэтому выбрать среди них наилучшую трудно. Как следует из исследований [5], dx/dt может быть с хорошей точностью представлено в виде

$$dx/dt = A_1/(B_1 + 2x) + C \exp(-x/L), \quad (8)$$

где C — константа; характеристическая длина L составляет 6...8 нм.

На первой стадии окисления кремния преобладает экспоненциальный член в формуле (8). Еще одним фактом, свидетельствующим в пользу предложенной модели, является найденная в работах [2, 3] характерная падающая зависимость константы скорости химической реакции между кремнием и кислородом по мере утолщения оксида.

Таким образом, с учетом структурных изменений, происходящих в оксиде по мере его роста, предложена модель начального этапа окисления кремния, которая позволила установить следующее.

1. Вязкость слоев SiO₂ растет по мере удаления от подложки вследствие происходящих в них структурных изменений.

2. Следствием увеличения вязкости SiO₂ является замедление скорости окисления при утолщении оксида в соответствии с зависимостью (8), верной при $x < 10...15$ нм. Далее наращивание SiO₂ происходит по параболическому закону $x \approx t^{1/2}$.

3. Ввиду резкого возрастания вязкости при $T < 1170...1220$ К скорость окисления стремится к нулю при низких температурах.

С учетом изложенного можно предположить, что структурная ориентация возможна в слое диоксида кремния толщиной менее 6 нм.

Рассмотренная физико-химическая модель окисления кремния позволяет предположить, что распределение степени деформации связей Si—O и Si—O—Si коррелирует с распределением эффективного электрического поля в слоях SiO₂. Область SiO₂, непосредственно примыкающая к границе кремний — диоксид кремния, отличается небольшими искажениями структуры, так как электрическое поле, ориентируя тетраэдры, одновременно способствует их деформации, поскольку повороты тетраэдров в этом случае относительно друг друга несколько затруднены. Для более удаленных областей SiO₂ характерны меньшие искажения структуры, что обусловлено ослаблением электрического поля. Переходная область Si—SiO₂ состоит из ориентированных определенным образом тет-

раздров, значение дипольного момента которых падает по мере удаления от границы Si—SiO₂. Как показывает эксперимент, в этом слое возникают объемные поляризационные заряды, распределенные с объемной плотностью p_v :

$$P_v = -\operatorname{div} p_v,$$

где P_v — дипольный момент.

При удалении от границы раздела ориентационное влияние электрического поля ослабевает настолько, что энергия связи между тетраэдрами определяется только их диполь-ориентационным взаимодействием W . Отметим, что подвижность тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в этом слое высока. Можно предположить, что этот слой расположен на удалении > 2 нм от границы Si—SiO₂.

Согласно формуле

$$W = -2 P_1^2 P_2^2 / 3kTr^6,$$

энергия ориентационного взаимодействия дипольных анионных комплексов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с моментами P_1 и P_2 , находящимися на расстоянии r друг от друга, значительно меньше энергии их теплового движения kT . Поэтому разориентированные под действием теплового поля и механических напряжений тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ способны свободно поворачиваться относительно друг друга с образованием экспериментально зафиксированных глобул [6] и компенсацией дипольных моментов. Таким образом, структурная неоднородность слоев диоксида кремния приводит к их электрофизической неоднородности, выражающейся в том, что приповерхностная (переходная) область диэлектрика

полярна вследствие некой ориентации деформированных $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдров или структурных комплексов на их основе (например, коротких полимерных цепочек). Это состояние диэлектрика постепенно переходит в полярно-нейтральное, соответствующее скомпенсированному расположению диполей. Очевидно также, что на значение фиксированного встроенного заряда будут оказывать существенное влияние электронные процессы в системе кремний — диоксид кремния.

В целях повышения стабильности электрофизических свойств системы Si—SiO₂ необходимо привести ее в состояние устойчивого термодинамического равновесия. Для этого необходимо, чтобы в этой системе прошли релаксационные процессы, связанные с изменением ее структурно-примесного состояния, которое обеспечивает для этой системы устойчивое метастабильное состояние равновесия.

Список литературы

1. Моррисон С. Химия физики поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
2. Зайцев Н. А., Шурчков И. О. Структурно-примесные и электрофизические свойства системы Si—SiO₂. М.: Радио и связь, 1993. 192 с.
3. Logan R., Peters A. Diffusion of oxygen in silicon // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 30, N. 11. P. 1627—1634.
4. Котов А. Г., Громов В. В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. М.: Энергоатомиздат, 1978. 232 с.
5. Nicollian E. N., Roisman A. A. New model for the thermal of the silicon // J. Electron Mater. 1988. Vol. 17, N. 4. P. 263—272.
6. Волков А. Ф., Зайцев Н. А., Суриков М. В. Влияние термических операций на характеристики кремния // Электронная техника. 1983. Сер. 6. С. 81.

N. A. Zaytcev, D. Sci., Professor, nzajcev@mikron.ru, G. Ya. Krasnikov, Academician of Russian Academy of Sciences, D. Sci., Professor

Corresponding author:

Zaytcev Nikolay A., Sci., Professor, e-mail: nzajcev@mikron.ru, Molecular Electronic Research Institute Stock Company, Zelenograd, Moscow, 124460, Russian Federation,

Impact of Si—O Chemical Bond on the Structural-Impurity Properties of Silicon Dioxide

Received on May 17, 2017

Accepted on June 23, 2017

In connection with the reduction of linear semiconductor devices the study of the system Si—SiO₂ with the use of modern methods becomes relevant. This work is devoted to study of chemical bonding features of oxygen with silicon, which determines the physico-chemical properties of silicon dioxide, and, ultimately, the parameters of semiconductor devices.

Keywords: silicon dioxide, chemical bond of Si—SiO₂, structural-impurity properties

For citation:

Zaytcev N. A., Krasnikov G. Ya. Impact of Si—O Chemical Bond on the Structural-Impurity Properties of Silicon Dioxide, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 678—684.

DOI: 10.17587/nmst.19.678-684

High structural mobility of the silicon dioxide is connected with a change of the angle of the chemical bond of Si—O—Si from the ion and covalent components [1]. The covalent chemical bond has σ - and π -components, the values of which can vary locally. Thus, π component of the chemical bond grows with an increase of angle φ . This change in general is connected with an increase of the polarizability of the chemical bond. Variation of the values of the components (σ and π) does not influence the energy of the bond, therefore there can be various structural formations with almost identical energy. It is assumed, that angle $\varphi = 144^\circ$, corresponding to the stablest form of silica — to α -quartz, is energetically most favorable. At that, there is also the equilibrium distance of Si—O equal to 0.160 nm.

Atoms of an impurity (M), being in immediate proximity from the atom of the oxygen participating in Si—O bond, also attract it, being competitors to the atom of silicon, which weakens the chemical bond of silicon with oxygen. The greater is the number of M—O bonds, formed by one and the same atom of oxygen and the stronger are these bonds, the weaker is Si—O bond, and the longer is the distance between the atoms of silicon and oxygen. So, formation of the chemical bonds of O—H and O—Na in SiO₂ structure also reduces the π -component of Si—O bond [2].

It was experimentally established [1] that bonds of Si—O_M between the atom of silicon and the bridge atom of oxygen, on average, were approximately by 0.0025 nm longer than the average bonds of Si—O_K between the atom of silicon and the trailer atom of oxygen (O_K). Researches show, that the value of a negative charge on the bridge atoms of oxygen is somewhat less than on the trailer atoms of oxygen.

Variation of contribution of π -component to the common energy of the chemical bond of Si—O is accompanied by structural changes of the silicon dioxide. As it was mentioned, reduction of Si—O distance leads to a growth of π -component of the chemical bond, and also to an increase of the size of the structural ring. Since in the structural terms the thermally oxidized layers of silicon are non-uniform by the size of the rings, it is possible to draw a conclusion, that in the transitive layer of Si—SO₂ the contribution of π -component to the common component of the chemical bond is minimal. In other words, the chemical bond of silicon with oxygen is more ionic on the semiconductor — dielectric border, than in the volume of the silicon dioxide.

Presence of mechanical stresses on Si—SiO₂ border leads to a deformation of the chemical bond of Si—O, which is accompanied by its polarization. As it follows from the table, an increase of the angle of the chemical bond of Si—O—Si promotes the growth of polarizability, and also reduction of its length.

The correlation between the length of a chemical bond and its angle is determined by the following formula [2]:

$$d_{\text{Si—O}} = 0.1526 - 0.0068 \sec \varphi. \quad (1)$$

In order to increase the structural-impurity stability of Si—SiO₂ system, it is necessary to bring it in the state of a steady thermodynamic balance. For this purpose the relaxation processes are necessary in this system connected with a variation of its structural-impurity state, which ensures a steady metastable state of balance for this system.

It is known, that in the course of the thermal oxidation of silicon on the section border of the phases certain mechanical stresses appear leading to a deformation of the tetrahedrons [SiO₄]^{4−} or to their mutual misorientation. Since the energy of O—O bond is practically by an order lower than that of Si—O bond, the covalent silicon radius is higher, than the radius of oxygen, it is possible to assume, that the deformation of a tetrahedron will be expressed in a certain displacement of the oxygen environment in relation to the atom of silicon. This assumption agrees well with the hypothesis about the structure of the glass, expressed by S. Brekhovskikh and confirmed by the quantum-mechanical calculations [1]. The hypothesis about the deformation of the tetrahedrons [SiO₄]^{4−} was also supported experimentally. The thermally oxidized layers of silicon are essentially different in the values of the static (ϵ_s) and optical (ϵ_o) dielectric permeabilities. This difference ($\epsilon_s > \epsilon_o$) can be explained by the polarization, which is due to deformation of the tetrahedrons [SiO₄]^{4−}. Besides, the electrophysical research of the layers of the silicon dioxide point to a certain displacement of silicon in the silicon-oxygen tetrahedron in comparison with its crystal modifications. Thus, as a result of the deformation of the tetrahedron [SiO₄]^{4−} a complex is formed possessing a dipole moment, the value of which depends on the structure of the complex.

Occurrence of polarization is possible, if the force F_{eff} operating on the tetrahedron exceeds the elastic force: $F_{\text{eff}} > kx$ (k — elastic bond coefficient, x — displacement of the centre of the positive charge in relation to the negative one). Since the value of F_{eff} is maximal on the section border of Si—SiO₂, it is possible to talk about a primary polarization of the near-surface layers of SiO₂. From the quantum-mechanical point of view, the deformation of the tetrahedrons, expressed in variation of the length of Si—O bonds, should lead to a certain misorientation of d -orbitals of silicon and r -orbitals of oxygen. This promotes the energy change of the donor-acceptor bonds ($d_\pi - p_\pi$) and formation of a new version of hybridization of the atoms of oxygen Sp^n ($2 > n > 1$), which finds its reflection in variations of the value of Si—O—Si angle. It is obvious, that this should also result in a change of the degree of covalency of Si—O bond and, accordingly, of its dipole

moment. Displacement of the atom of silicon from the centre of the oxygen tetrahedron leads to a difference in energies of the forming it Si—O bonds, therefore, the field of force encourages a rupture of the weakest link of Si—O—Si bonds. As an experiment shows [4], destruction of the silicon dioxide has a heterolytic mechanism. This is due to the fact that as a result of a rupture of the chemical bonds the electronic structure of =Si—O—Si= complexes is reconstructed, which is connected with strengthening of =Si+ bonds in comparison with =Si bonds (two hyphens mean a covalent bond).

The formed dipole complexes in the structure of SiO₂ interact with each other. At that, the dipole moments are orientated so, that their energy becomes minimal. This is possible in case, if the dipoles are orientated by the electric field arising in the dielectric layer as a result of the thermal oxidation of silicon. In process of the growth of the layer of the silicon dioxide this field is weakened, therefore, the tetrahedrons, which are at a bigger distance from Si—SiO₂ border, under the influence of the mechanical stresses can already turn more freely in relation to each other, therefore, the overlying layers of SiO₂ are ordered and simultaneously their dipole moments are compensated for. However, it is necessary to point out, that the mobility of the tetrahedrons [SiO₄]⁴⁻ is influenced by the viscosity of the layer of the silicon dioxide, which grows with an increase of the distance from Si—SiO₂ border.

During oxidation of silicon the limiting factor is the lack of a free volume for formation of the oxide. Generation of a free volume occurs at a viscous flow of SiO₂. Proceeding from the data (3), the growth rate of the oxide (dx/dt) can be written down as

$$\frac{dx}{dt} = K_A P^n \exp\{-[\Delta E_1 + \Delta E_v/kT]\}, \quad (2)$$

where K_A — constant of the speed of the chemical reaction; n — its order; p — pressure of the oxidant; ΔE_1 — energy of Si—Si bond in the substrate; ΔE_v — energy of formation of a free volume; T — absolute temperature; ΔE_v is nothing else, but the energy of activation of the viscous flow of SiO₂.

Viscosity of the oxide

$$\eta = A \exp[\Delta E_v/kT] \quad (3)$$

and the energy of formation of a free volume are not constants, but depend on the temperature of oxidation of silicon and internal structure of SiO₂.

It is known, that SiO₂ layers on silicon have an amorphous structure and consist of rigid tetrahedrons of SiO₂ integrated in ring structures. The number of links in a ring is an increasing function of angle φ of the bridge bond of Si—O—Si between the neighboring tetrahedrons, for example, in six-membered rings $\varphi = 144^\circ$, and in four-membered — 120° .

In SiO₂ layers, which are far from the section border of Si—SiO₂, the six-membered rings prevail, but the

rings of the other sizes are also present. As approaching the substrate, beginning from the distance of 6 nm, a gradual reduction of the share of the six-membered rings is observed, as well as an increase of the content of the four-membered ones, characterized by a decrease of φ . In the layer of oxide, directly on the section border of Si—SiO₂, there are 10—15 % of the six-membered rings, while the rest are the four-membered ones.

Owing to the discrepancy of the molar volumes of Si and SiO₂, the internal compressing stresses occur in the oxide, which are maximal on the section border and relax as they advance in the depth of the silicon dioxide [1]. Falling of the level of stresses is accompanied by an increase of φ and approximated by an exponential or linear dependence. On the basis of the results of this work we will assume, that a change from distance x up to the section border occurs in accordance with the following law:

$$\varphi = \varphi_0 - \Delta\varphi_0(1 - x/\lambda), \quad x < \lambda, \quad (4)$$

$$\varphi = \varphi_0, \quad x \geq \lambda,$$

where $\varphi_0 = 144^\circ$, $\Delta\varphi_0 \geq 20^\circ$, $\lambda = 6$ nm. (5)

The viscosity of the glasses, including the vitriform silicon dioxide, to a great degree is determined by the internal structure of a substance. In this case a change of the bridge angle of Si—O—Si bond is accompanied by a change of the viscosity of SiO₂.

Now there is no a uniform theory of the viscosity of glasses. A quite good coincidence with the experiment results is provided by the semiempirical equation of Doolittle [1]:

$$\eta = A \exp[BV_0/V_f], \quad (6)$$

where A , B — constants ($B = 1$); V_0 — equilibrium volume of the vitriform liquid (melt), V_f — free volume, having the sense of the superfluous volume of melt in relation to "solid" glass, if it were "solid" during heating up to the melt temperature T :

$$\begin{aligned} V_f &= (\alpha_1 - \alpha_2)V_0(T - T_0), \text{ at } T > T_0, \\ V_f &= 0, \text{ at } T < T_0, \end{aligned} \quad (7)$$

where T_0 — minimal temperature, above which a viscous flow is observed.

For SiO₂ $T_0 \sim 1170...1220$ K. At $T < T_0$ the viscosity of SiO₂ becomes infinitely big. The coefficient of thermal expansion of the "solid" glass $\alpha_2 \sim 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, and of a liquid — $\alpha_1 = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, therefore, α_2 in the formula (7) can be neglected. The coefficient of thermal expansion is determined by the internal structure and properties of a substance.

In the first approximation density ρ of the vitriform quartz is inversely proportional to the cube of the distance between the nearest atoms of silicon Si—Si.

Let us dwell upon the conformity of the expression to the experimental data concerning the silicon oxidation. At that, it is necessary to have in mind, that in the

experimental results received by the authors, there are appreciable distinctions leading to numerous approximating laws $x(t)$: linear, linear-parabolic, logarithmic, reverse logarithmic, power laws and their combinations. Introduction of the adjustable parameters allows us to apply with good accuracy the above mentioned dependences for description of the experimental data, therefore, it is difficult to choose the best from them. As it follows from [5], dx/dt can be presented with good accuracy in the following way

$$dx/dt = A_1/(B_1 + 2x) + C \exp(-x/L), \quad (8)$$

where C — constant; the characteristic length L equals to 6...8 nm.

At the first stage of oxidation of silicon the exponential member prevails in the formula (8). One more fact testifying in favor of the proposed model is the characteristic falling dependence of the constant of speed of the chemical reaction between silicon and oxygen in the process of thickening of the oxide, found in [2, 3].

Thus, taking into account the structural changes occurring in the oxide in the process of its growth, a model was proposed of the initial stage of oxidation of silicon, which allowed us to establish the following:

1. Viscosity of SiO_2 layers grows with the process of moving away from the substrate owing to the structural changes occurring in them.

2. A consequence of an increase of the viscosity of SiO_2 is a slowdown of the speed of oxidation during thickening of the oxide according to dependence (8), true at $x < 10...15$ nm. The further growth of SiO_2 occurs in accordance with the parabolic law $x \sim t^{1/2}$.

3. In view of a sharp increase of the viscosity at $T < 1170...1220$ K the speed of oxidation aspires to zero at low temperatures.

Taking into account the above, it is possible to assume that the structural orientation is possible in a layer of silicon dioxide with thickness less than 6 nm.

The considered physical and chemical model of oxidation of silicon allows us to assume, that distribution of the degree of deformation of the bonds of Si—O and Si—O—Si correlates with distribution of the effective electric field in SiO_2 layers. The area of SiO_2 directly adjoining the silicon — silicon dioxide border is distinguished by small distortions of the structure, because the electric field, orientating the tetrahedrons, simultaneously promotes their deformation, since in this case the turns of the tetrahedrons in relation to each other are somewhat complicated. For the more remote areas of SiO_2 smaller distortions of the structure are characteristic, which is due to lessening of the electric field. The transition area of Si— SiO_2 consists of the tetrahedrons orientated in a certain way, and the value of their dipole moment falls as the distance from Si— SiO_2 border increases. As an experiment shows, in this layer vol-

ume polarizing charges appear, distributed with the volume density (p_v):

$$P_v = -\text{div} p_v,$$

where P_v — dipole moment.

With a bigger distance from the section border the orientation influence of the electric field weakens so, that the energy of the bonds between the tetrahedrons is determined only by their dipole-orientation interaction W . We should point out that the mobility of the tetrahedrons $[\text{SiO}_4]^{4-}$ in this layer is rather high. It is possible to assume, that this layer is located at the distance > 2 nm from Si— SiO_2 border.

According to formula

$$W = -2 P_1^2 P_2^2 / 3kTr^6$$

the energy of the orientation interaction of the dipole anionic complexes $[\text{SiO}_4]^{4-}$ with moments P_1 and P_2 being at the distance r from each other, is much less than the energy of their thermal movement kT .

Therefore, the tetrahedrons $[\text{SiO}_4]^{4-}$ misorientated under the influence of the thermal field and mechanical stresses can turn freely in relation to each other with formation of the experimentally recorded globules [6] and compensation for the dipole moments. Thus, the structural heterogeneity of the silicon dioxide layers leads to their electrophysical heterogeneity, expressed in the fact that the near-surface (transitive) area of the dielectric is polar due to a certain orientation of the deformed $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedrons or structural complexes on their basis (for example, short polymeric chains). This state of the dielectric gradually transforms into a polar-neutral one, corresponding to the compensated for arrangement of the dipoles. Also, it is obvious that the value of the fixed embedded charge will be influenced considerably by the electron processes in the silicon-silicon dioxide system.

In order to increase the stability of the electrophysical properties of Si— SiO_2 system it is necessary to bring it in the state of a steady thermodynamic balance. For this purpose the relaxation processes are necessary in it connected with a variation of the structural-impurity state, which ensures a steady metastable state of balance for the system.

References

1. Morrison C. *Himija fiziki poverhnosti tverdogo tela*. Moscow, Mir. 1980. 488 p. (in Russian).
2. Zajcev N. A., Shurchkov I. O. *Strukturno-primesnye i jelektrofizicheskie svoystva sistemy Si—SiO₂*. Moscow, Radio i svjaz', 1993, 192 p. (in Russian).
3. Logan R., Peters A. Diffusion of oxygen in silicon, *J. Appl. Phys.* 1969, vol. 30, no. 11, pp. 1627—1634.
4. Kotov A. G., Gromov V. V. *Radiacionnaja fizika i himija geterogennyh sistem*. Moscow, Jenergoatomizdat, 1978, 232 p. (in Russian).
5. Nicollian E. N., Roisman A. A. New model for the thermal of the silicon. *J. Electron Mater.* 1988, vol. 17, no. 4, pp. 263—272.
6. Volkov A. F., Zajcev N. A., Surovnikov M. V. Vlijanie termicheskikh operacij na harakteristiki kremnija, *Jelektronnaja tehnika*. 1983, Ser. 6. pp. 81 (in Russian).

М. В. Басов, инженер-технолог I категории, e-mail: basov.vniia@gmail.com,

Д. М. Пригодский, ведущий инженер-исследователь, e-mail: dprigodskyi@gmail.com,

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова", г. Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ДАТЧИКА ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ БИПОЛЯРНОГО ТЕНЗОТРАНЗИСТОРА

Поступила в реакцию 23.05.2017

Проведены исследования высокочувствительной МЭМС преобразователя давления, основанной на функционировании электрической схемы дифференциального каскада с тензочувствительными активными (биполярные n - p - n транзисторы) и пассивными (резисторы p -типа) элементами. Представлен сравнительный анализ относительно аналогов на тензорезистивном мосте Уитстона.

Ключевые слова: чувствительный элемент, давление, дифференциальный каскад, тензотранзистор, тензорезистор, температурные характеристики, шум

Введение

Современные разработки резистивных чувствительных элементов (кристаллов) датчиков давления (ДД) в виде микроэлектромеханической системы (МЭМС) направлены на улучшение совокупности эксплуатационных характеристик, среди которых наиболее значимой является тензочувствительность [1–4]. Повышение тензочувствительности способно косвенным путем решить следующие задачи:

- сохранение или минимизирование габаритных размеров кристалла;
- увеличение прочностных свойств МЭМС.

Поясним каждую задачу в отдельности. Первая задача: для создания кристаллов ДД, особенно на малые диапазоны ($P < 1$ кПа), возникает потребность в увеличении площади механической части (мембраны) и, соответственно, кристалла, что ограничивается габаритными размерами корпуса, уменьшением давления разрушения и, говоря в целом, не является положительным фактором в микроэлектронике, стремящейся к минимизированию элементов. Вторая задача: при определенных габаритных размерах кристалла и геометрии концентраторов напряжений, т. е. жестких центров (ЖЦ), функционирование в более низких диапазонах

давления достигается путем уменьшения толщины мембраны, что побочно приводит к резкому снижению давления разрушения мембраны. Имеются разработки, где для увеличения прочности мембраны используют дополнительные конструктивные элементы в виде упоров [5]. Подобные дополнительные элементы могут увеличивать температурный коэффициент нулевого сигнала (ТКН) ДД. Для снижения влияния упоров на ТКН используют дополнительные вытравленные области в кристалле, снимающие паразитные механические напряжения с тензосхемы. Совокупность методов затрудняет реализацию технологического процесса. Кардинально новая МЭМС является решением для вышеописанных задач. Суть разрабатываемой МЭМС заключается в использовании в качестве тензоэлементов не только пассивных составляющих в виде резисторов p -типа (данные элементы используются с 1960-х годов), но и активных в виде биполярных вертикальных n - p - n транзисторов (данный выбор не является единственным, в дальнейшем возможно развитие относительно биполярных p - n - p транзисторов [6–15]).

Вместо распространенной электрической схемы моста Уитстона, где используются четыре тензорезистора (ТР), ставится схема дифференциаль-

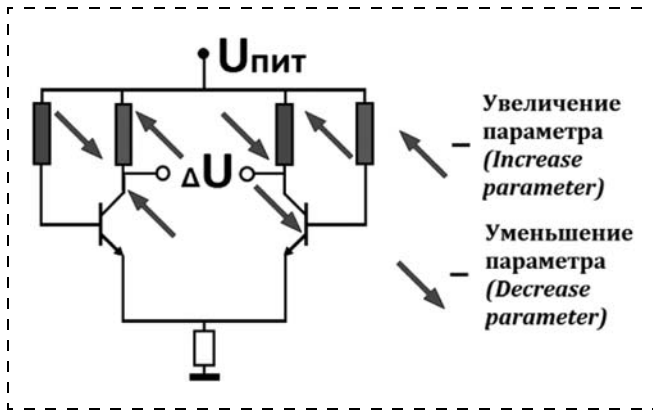


Рис. 1. Электрическая схема кристалла тензодифференциального каскада

Fig. 1. Die with electrical circuits of differential amplifier

ного каскада (рис. 1), где используются четыре ТР и два биполярных тензотранзистора (БТТ). При равных механических частях кристаллов схема тензодифференциального каскада (ТДК) имеет существенное преимущество по тензочувствительности относительно стандартной схемы на тензомосте (ТМ).

Разработка кристалла ТДК

Разработка кристалла со схемой ТДК базировалась на исследовании тензоэффекта для единичного БТТ. По результатам литературного обзора [16–20] и анализа экспериментального образца в виде единичного БТТ (соединение по схеме с общим эмиттером), отдельно расположенного на тонкой части упругого элемента кристалла ТМ (рис. 2), сформировалась основа теории для БТТ, базирующаяся на двух эффектах:

1. Анизотропия подвижности основных носителей заряда в базовой области.
2. Тензоэффект на сопротивлении базовой области.

Для кристалла ТДК построена математическая модель, основанная на теоретическом расчете изменения электрических параметров и на анализе механических напряжений (рис. 3) в программном пакете ANSYS. Сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных (табл. 1) показывает удовлетворительную

сходимость изменения коэффициента усиления и сопротивления. В табл. 1: $\delta\beta_{1,2}$ — относительное изменение коэффициента усиления транзистора, $\delta R_{K1,2}$ — относительное изменение сопротивления коллектора транзистора, $\delta R_{B1,2}$ — относительное изменение сопротивления базы транзистора.

В результате моделирования были выбраны технологические нормы и, соответственно, номиналы тензоэлементов схемы, представленные в табл. 2, где R_B — сопротивление базы транзистора, R_K — сопротивление коллектора транзистора, β — коэффициент усиления транзистора при $I_{БЭ} = 14$ мкА, $R_{внеш}$ — внешнее нечувствительное к давлению сопротивление, $I_{БЭ}$ — ток базы транзистора, $A_{кр}$ — площадь кристалла ТДК, $W_{мемб}$ — толщина мембраны, $A_{жц}$ — площадь жесткого центра, P — выделяемая мощность на электрической схеме кристалла ТДК, $U_{КБ проб}$ — пробивное напряжение обратной ветви вольтамперной характеристики транзистора.

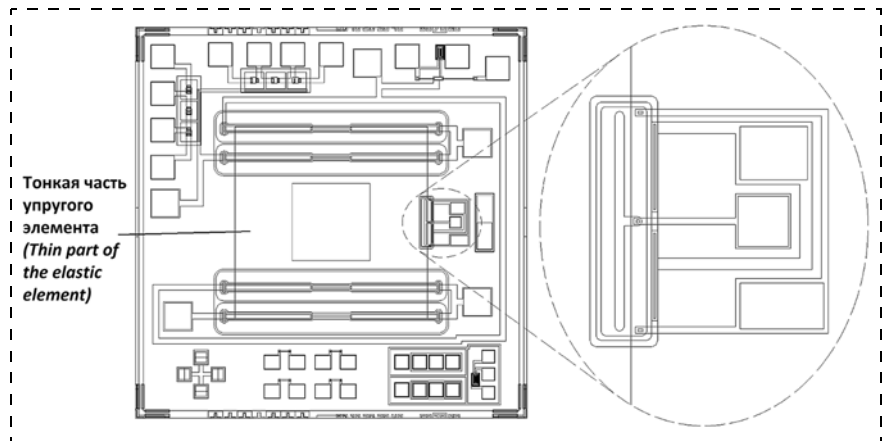


Рис. 2. Кристалл с электрической схемой тензорезистивного моста Уитстона с отдельно сформированным БТТ

Fig. 2. Die with electrical circuits of Wheatstone bridge and with separately formed BPT

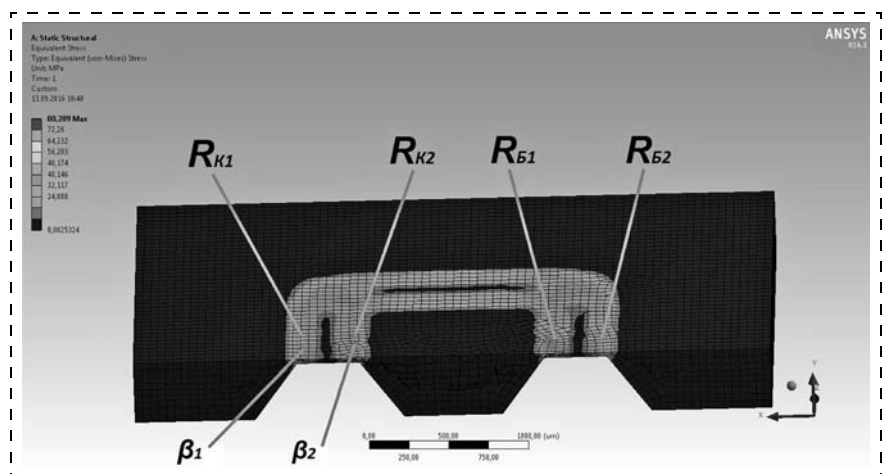


Рис. 3. Механические напряжения кремниевой мембраны и расположение тензоэлементов на кристалле

Fig. 3. Mechanical stresses of silicon membrane and the arrangement of strain elements on die

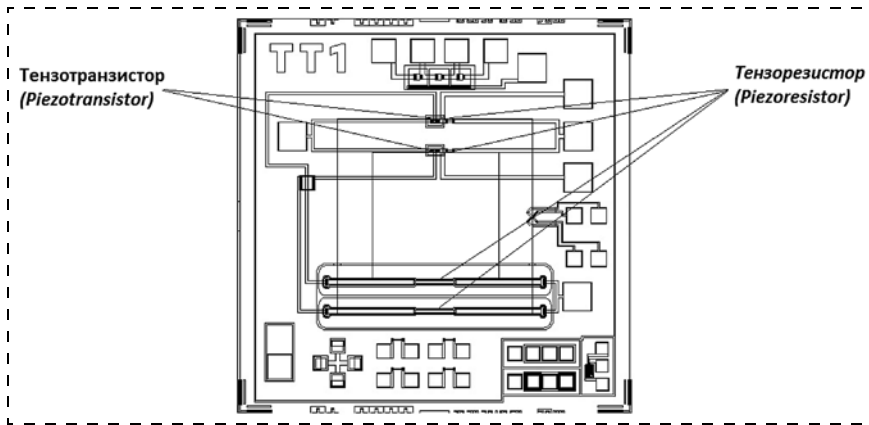


Рис. 4. Топология кристалла ТДК

Fig. 4. Topology of die PSDA

Разработаны серии топологий кристалла ТДК, из набора которых была найдена оптимальная версия, представленная на рис. 4. В одном из первоначальных вариантов кристалла использовалось соединение транзистора Дарлингтона в качестве активной части от тензоэлементов цепи. Данные соединения приводят к существенной шумовой составляющей выходного сигнала каскада, измерение тензочувствительности при которой фактически невозможно.

Результаты и обсуждение

Положительный эффект, связанный с повышением тензочувствительности, был достигнут на практике. При равной механической части двух интегральных чувствительных элементов, параметры которой указаны в табл. 1, выходная тензочувствительность кристалла ТДК (рис. 4), равная $S = 0,66$ мВ/кПа/В, превысила значения кристалла ТМ (см. рис. 2) в 2,2 раза.

При исследовании режима функционирования кристалла ТДК анализировались зависимости выходной тензочувствительности S схемы и, соответственно, коэффициента β усиления БТТ.

Из графиков зависимости тензочувствительности от тока в базовой цепи (рис. 5, а), а также зависимости коэффициента усиления от тока в базовой и коллекторной цепи (рис. 5, б, в) видно, что максимум функции достигается в "точке перегиба" при переходе БТТ из активного режима в режим насыщения. Максимум функции достигается при $I_{БЭ} = 14$ мкА ($U_{КЭ} = 2$ В).

Исследование зависимости тензочувствительности и коэффициента усиления от напряжения $U_{КЭ}$, являющегося в данном случае напряжением питания $U_{пит}$ для тензосхемы (рис. 6), показало, что максимум функции принадлежит достаточно обширному диапазону.

Сравним две рабочие точки тензосхемы: в момент достижения функцией экстремума зависимости при напряжении питания $U_{пит} = 3,5$ В и в момент начала "полки" максимума тензочувствительности при $U_{пит} = 2,0$ В. При меньшем напряжении питания происходит незначительное снижение тензочувствительности ($< 1\%$), при этом более значимо минимизируются шумовая составляющая выходного сигнала

Таблица 1

Table 1

Относительное изменение параметров тензоэлементов кристалла ТДК при подаче давления $P = 100$ кПа со стороны мембраны
Relative change of parameters for strain elements of the PSDA crystal at a pressure $P = 100$ kPa from the side of the membrane

Данные/Параметр Data/Parameter		ANSYS	Практика Practice
Сжатие Compression	$\delta\beta_1$	+5,5 %	+7,9 %
	δR_{K1}	+5,9 %	+8,7 %
	δR_{C1}		
	δR_{B2}		
Растяжение Extencion	$\delta\beta_2$	-4,4 %	-5,2 %
	δR_{K2}	-4,2 %	-4,5 %
	δR_{C2}		
	δR_{B1}		

Таблица 2

Table 2

Основные электрические и механические параметры кристалла
Die's electrical and mechanical parameters

Параметр Parameter	Значение Value	Размерность Dimension
$U_{пит}$	2,0	В
U_{sup}		В
R_B	5,40	кОм
R_B		кОм
R_K	0,48	кОм
R_C		кОм
β	108	
$R_{внеш}$	100	кОм
R_{ext}		кОм
$I_{БЭ}$	14	мкА
I_{BE}		мкА
$U_{проб КБ}$	70	В
$U_{res CB}$		В
$A_{кр}$	4,0×4,0	мм
A_{die}		mm
W_{memb}	28	мкм
W_{memb}		μm
S_{memb}	2,0×2,0	мм
S_{memb}		mm
Число ЖЦ Numbers of RI	1	
$A_{кр}$	1,2×1,2	мм
A_{die}		mm
P	2,3	мВт
		mW

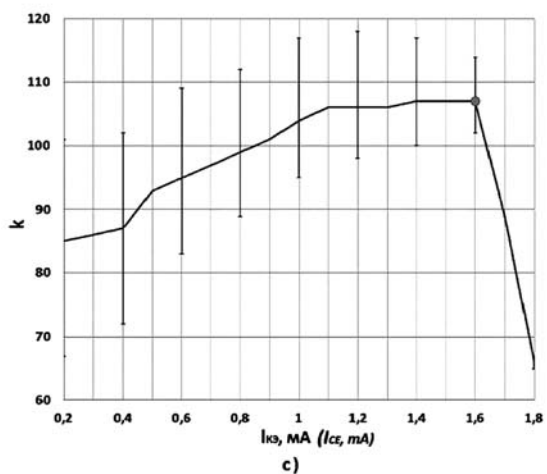
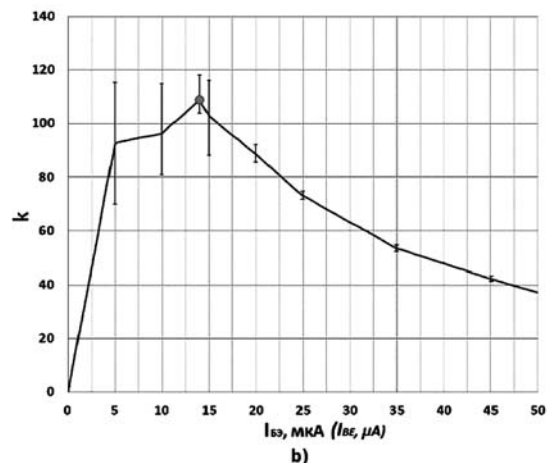
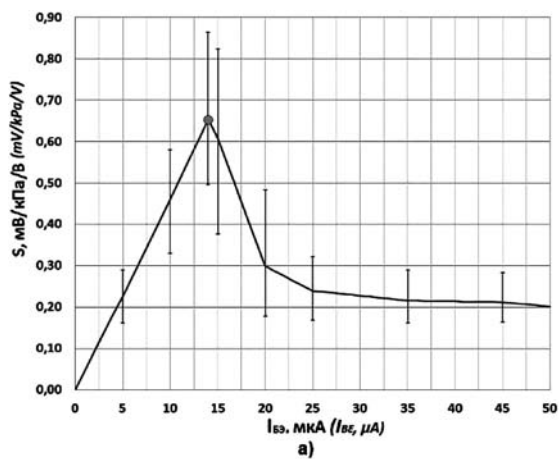


Рис. 5. Зависимости: *a* — тензочувствительности S от тока в базовой цепи $I_{BЭ}$; *b* — коэффициента усиления β от тока в базовой цепи $I_{BЭ}$; *c* — коэффициента усиления β от тока в коллекторной цепи $I_{КЭ}$

Fig. 5. Dependencies: *a* — sensitivity S by current of basic's circuit I_{BE} ; *b* — gain β by current of basic's circuit I_{BE} ; *c* — gain β by current of collector's circuit I_{CE}

(>40 %) и первоначальный разбаланс сигнала (>50 %). Зависимость выходного сигнала тензосхемы кристалла ТДК является линейной в рабочем диапазоне измерений 0...60 кПа (рис. 7).

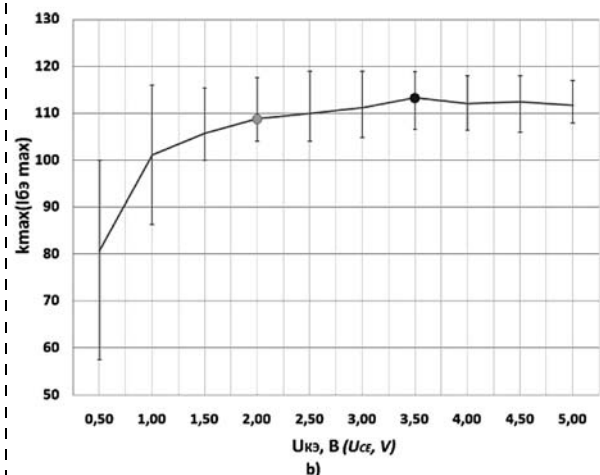
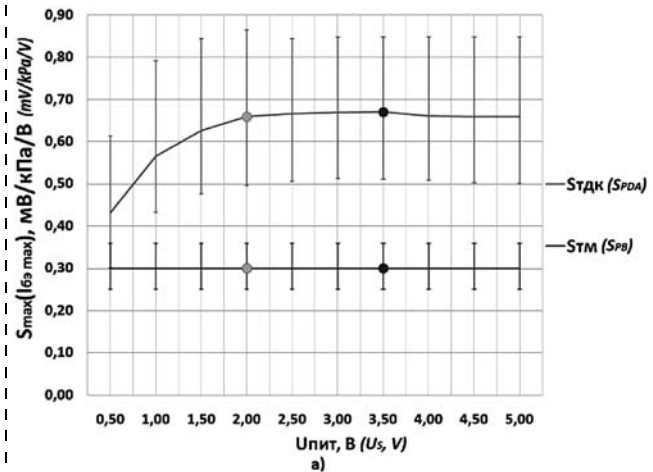


Рис. 6. Зависимости: *a* — тензочувствительности S от напряжения в базовой цепи $U_{КЭ}$; *b* — коэффициента усиления β от напряжения в базовой цепи $U_{КЭ}$

Fig. 6. Dependencies: *a* — sensitivity S by voltage of base's circuit U_{CE} ; *b* — gain β by voltage of base's circuit U_{CE}

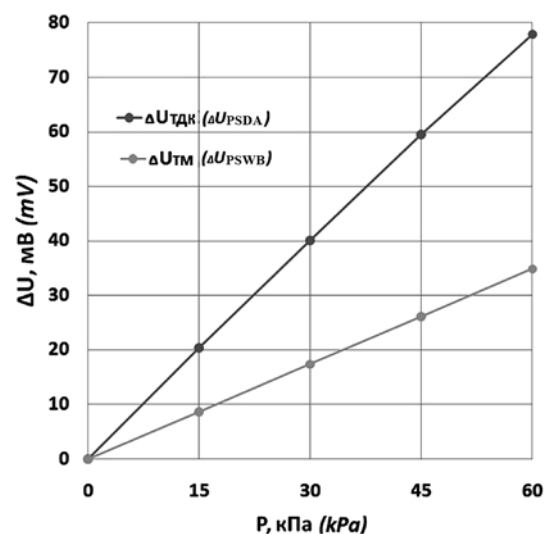


Рис. 7. Линейная зависимость выходного сигнала от давления
Fig. 7. Linear dependence of output signal by pressure

Исследование кристалла ТДК показало и отрицательные моменты данной разработки. Параметрические характеристики имеют два устранимых недостатка: температурную характеристику и шумовую составляющую выходного сигнала. ТКН достигает значения в $0,65\text{ }^\circ\text{C}$ и температурный гистерезис нулевого сигнала (ТГН) — 1% . Высокое значение ТКН является следствием высокой температурной зависимости транзистора, которая в диапазоне рабочих температур $T = -30... +80\text{ }^\circ\text{C}$ является линейной, и значения колеблются в пределах $\text{TK}\beta = 0,6...0,9\text{ }^\circ\text{C}$ [21, 22]. Минимизировать эффект возможно при создании схемы термокомпенсации нулевого сигнала, функционирующей по принципу, описанному в литературе (например, [23]), который заключается в зеркальном отражении тензосхемы на недеформируемой области кристалла. Высокое значение ТГН связано с расположением на тонкой части упругого элемента металлизированных дорожек. Различие в температурных коэффициентах линейного расширения для кремния и металла приводят к частичному невозврату нулевого сигнала. Наличие металла на мембране возможно избежать благодаря выводу областей транзистора на недеформируемую область кристалла.

Вторым устранимым недостатком кристалла ТДК является высокая шумовая составляющая выходного сигнала. Минимизировать шум возможно за счет изменения технологических норм при проектировании транзистора, т. е. необходимо сократить толщину активной базовой области БТТ [24]. В ранее полученных образцах при толщине активной базовой области $W_{\text{Б.акт}} = 0,8\text{ мкм}$ и напряжении $U_{\text{КЭ}} = 2\text{ В}$ динамический диапазон был снижен до 3 порядка ($\Delta U_{\text{шум}} = \pm 150\text{ мкВ}$).

Стоит отметить, что при выборе рабочей точки БТТ с меньшим напряжением $U_{\text{КЭ}} = 0,5\text{ В}$ (рис. 8) происходит существенное снижение шумовой составляющей бо-

лее чем в 6,5 раз, менее значительное снижение выходной тензочувствительности на 35% ($S = 0,43\text{ мВ/кПа/В}$) и резкое снижение среднего значения первоначального разбаланса выходного сигнала с 26 до 3 мВ.

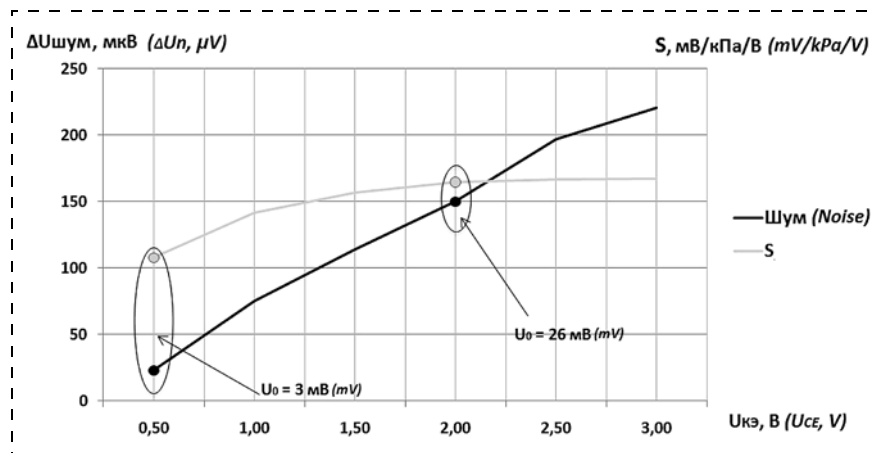


Рис. 8. Зависимости шумовой составляющей выходного сигнала и тензочувствительности от напряжения $U_{\text{КЭ}}$

Fig. 8. Dependences of noise's component from output signal and the sensitivity by voltage U_{CE}

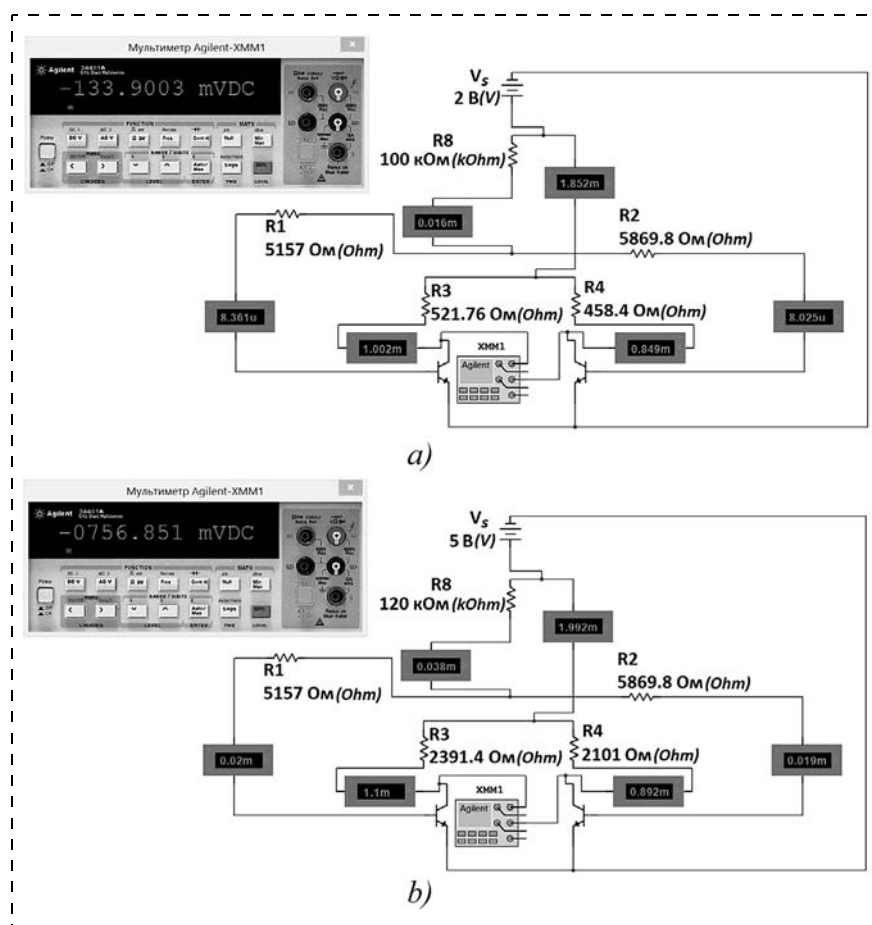


Рис. 9. Моделирование работы тензосхемы для: а — полученных образцов на практике; б — образцов с измененными номиналами тензоэлементов

Fig. 9. Modeling of circuit for: a — samples obtained in practice; b — samples with changed values of elements

Кристалл ТДК возможно модернизировать в целях повышения выходной тензочувствительности за счет изменения номиналов тензоэлементов схемы. Моделирование проводилось с помощью симулятора электрических схем (SPICE) в программном обеспечении NI Multisim. Были использованы значения относительного изменения номиналов тензоэлементов от подаваемого давления, представленные в табл. 1. При воспроизведении чувствительного элемента, полученного на практике, с учетом задания основных технологических параметров БТТ (потенциал поля перехода база — эмиттер $U_{БЭ} = 0,68$ мВ, обратный ток коллекторного перехода $I_{к\text{обр}} = 1$ нА), значения тензочувствительности S моделируемой системы в точности совпали с результатами эксперимента $S = 0,66$ мВ/кПа/В (рис. 9, а). Изменение номиналов тензоэлементов ($R_K = 2,2$ кОм, $\beta = 50$) и напряжения питания ($U_{пит} = 5$ В) позволит потенциально повысить тензочувствительность в 2,3 раза, т. е. до значения $S = 1,51$ мВ/кПа/В (рис. 9, б).

Заключение

Использование БТТ в качестве элементов схемы чувствительного элемента датчиков давления повышает выходную тензочувствительность. Недостатки кристалла ТДК, связанные с температурными характеристиками и шумовой составляющей выходного сигнала, являются устранимыми. Дополнительным повышением термостабильности (а также тензочувствительности) схемы послужит создание кристалла ТДК, где в усилительных каскадах будут использованы резисторы базового делителя и резистор в эмиттерной цепи для осуществления отрицательной обратной связи. Последующая доработка по всем вышеописанным методам модернизации кристалла ТДК позволит получить чувствительные элементы, превосходящие по качеству определенных параметров аналоги на тензорезистивном мосте Уитстона.

Авторы выражают благодарность Химушкину Борису Ивановичу за содействие в технологическом аспекте создания кристалла и Фомичеву Владимиру Юрьевичу за помощь в схемотехнических вопросах разработки.

Список литературы

1. Gusev E. P., Garfunkel E., Dideikin A., Vaganov V. I. Advanced materials and technologies for micro/nano-devices, sensors and actuators. History of early research on MEMS in Russia (U.S.S.R) // NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. 2010. P. 3—30. DOI: 10.1007/978-90-481-3807-4.
2. Belov N. S., Lihua L., Kim V., Dinh V. Low pressure sensors and flow sensors // Pat. USA. US2015192487 A1. 2016. P. 1—16.
3. Li L., Belov N. S., Klitzke M., Park J.-S. High performance piezoresistive low pressure sensor // Article for IEEE Sensors 2016 conference. 2016. P. 1—4. DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808875.
4. Игнатьева Е. В., Михайлов Ю. А., Тимошенков С. П. О проектировании мембраны с жестким центром кристаллов кремниевых тензопреобразователей на давлении от 0,025 до 25 МПа // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 2. С. 24—31.
5. Суханов В. С., Данилова Н. Л., Панков В. В. Микроэлектронный датчик давления с чувствительным элементом, защищенным от перегрузки. Пат. РФ. RU2564376 C1. С. 1—14.
6. Zhao X., Wen D., Li G. Fabrication and Characteristics of an nc-Si-Si Heterojunction MOSFETs Pressure Sensor // MDPI "Sensors". 2012. № 12. P. 6369—6379.
7. Полякова А. Л. К вопросу о чувствительности р-п переходов к малым деформациям // Акустический журнал. 1967. № 2. С. 256—261.
8. Полякова А. Л. Физические принципы работы полупроводниковых датчиков механических величин // Акустический журнал, 1972. № 1. С. 1—22.
9. Ваганов В. И. Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат. 1983. С. 104—106.
10. Полякова А. Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979. С. 124—128.
11. Агеев О. А., Мамиконова В. М., Петров В. В., Котов В. Н., Негоденко О. Н. Микроэлектронные преобразователи неэлектрических величин. Таганрог: Изд-во ТРТУ. 2000. С. 54—65.
12. Dan Mihai Stefanescu. Handbook of Force Transducers. Springer. 2011. P. 49—68.
13. Драгунов В. П., Ильенков А. И. Интегральный тензочувствительный элемент. Пат. СССР. SU1610243 A1, 1990. С. 1—2.
14. Аш Ж. Датчики измерительных систем. М.: Мир. 1992. С. 433—440.
15. Middelhoek S., Date J. W. Noorlag. Modern electronic measuring systems. Silicon microtransducer: a new generation of measuring elements. Delft university press. 1978. P. 16—17.
16. Бабичев Г. Г., Козловский С. И., Романов В. А., Шапран Н. Н. Кремниевый двухэмиттерный дифференциальный тензотранзистор с ускоряющим электрическим полем в базе // Журнал технической физики. 1999. Т. 69, № 10. С. 63—68.
17. Неизвестный И. Г., Гридчин В. П. Использование напряженного кремния в МДП-транзисторах и КМОП-структурах // Микроэлектроника. 2009. № 2. С. 83—98. DOI: 10.1134/S1063739709020012.
18. Kanda Y. A Graphical Representation of the Piezoresistance Coefficients in Silicon // IEEE Transactions on electron devices. 1982. Vol. ED-29, № 1. P. 64—70.
19. Ваганов В. И. Электронная измерительная техника. М.: Атомиздат. 1978. С. 124—130.
20. Ваганов В. И. Микроэлектронный преобразователь давления. Пат. СССР SU1328700 A1. 07.08.1987. С. 1—2.
21. Титце У., Шенк К. Полупроводниковая схемотехника. М.: МДК Пресс. 2008. Т. 1. С. 74.
22. Степаненко И. П. Основы теории транзисторов и транзисторных схем. М.: Энергия. 1977. С. 207—212.
23. Шахнов В. А., Андреев К. А., Тиняков Ю. Н., Власов А. И., Токарев С. В., Цивинская Т. А., Цыганков В. Ю. Полупроводниковый преобразователь давления. Пат. РФ RU2537517 C1. 10.01.2015. С. 1—6.
24. Bogdan M. Wilamowski, David Irwin J. Fundamentals of Industrial electronics. Taylor and Francis Group, LLC. 2010. P. 221—223.

M. V. Basov, Engineer, basov.vniia@gmail.com, **D. M. Prigodskiy**, Engineer-researcher, dprigodskiy@gmail.com,
Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Automatics", Moscow, 125055,
Russian Federation

Corresponding author:

Basov Mihail V., Engineer, Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Automatics", Moscow, 125055, Russian Federation, e-mail: basov.vniia@gmail.com

Investigation of a Sensitive Element for the Pressure Sensor Based on a Bipolar Piezotransistor

Received on May 23, 2017

Accepted on June 16, 2017

The paper summarizes the results of investigation of a high-sensitivity MEMS pressure sensor based on a circuit containing both active and passive stress-sensitive elements: a differential amplifier utilizing two n-p-n piezotransistors and four p-type piezoresistors. A comparative analysis of a sensor utilizing this circuit with a pressure sensor based on the traditional piezoresistive Wheatstone bridge and built on the same mechanical part is provided. MEMS pressure sensor with the differential amplifier (PSDA) has sensitivity of $S = 0.66 \text{ mV/kPa/V}$, which 2.2 times exceeds the sensitivity of the element with the piezoresistive Wheatstone bridge (PSWB). The sensitivity increase makes possible the following sensor improvements: die size reduction, increase of the diaphragm mechanical strength with preservation of a high pressure sensitivity, and simplification of the requirements to the external processing of the pressure sensor's output signal. There are two main challenges related to the use of PSDA-based pressure sensors: strong dependence of the output signal on temperature and higher than in PSWB noise, which reduces the dynamic range of a device to 10^3 . The article describes the methods of addressing these problems. The temperature dependence of the sensor's output signal can be minimized with the help of an offset thermal compensation circuit and by elimination of metallization at the thin part of the diaphragm. The noise can be minimized by reduction of the thickness of the active base region of the transistor. A circuit analysis with NI Multisim software shows that the sensitivity of PSDA-based pressure sensor can be increased 2.3 times due to the circuit optimization.

Keywords: sensitive element, pressure, on-chip differential amplifier, piezotransistor, piezoresistor, temperature characteristics, noise

For citation:

Basov M. V., Prigodskiy D. M. Investigation of a Sensitive Element for the Pressure Sensor Based on a Bipolar Piezotransistor, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 685–693.

DOI: 10.17587/nmst.19.685-693

Introduction

Development of the resistive sensitive elements (dies) of the pressure sensors (PS) in the form of microelectromechanical system (MEMS) are aimed at improvement of the operating characteristics, where sensitivity is most significant parameter [1–4]. Increase of sensitivity can contribute indirectly to solving of the following tasks:

- conservation or minimization of the die's dimensions;
- increase of strength for MEMS.

Let us explain each problem separately. The first task: development of PS dies (especially for the small ranges ($P < 1 \text{ kPa}$)) requires increase area of mechanical part (membrane) and die (which is limited by the overall dimensions of case), decrease of pressure of destruction and it has not a positive factor for the microelectronics, which aspires to minimization of the

elements. The second task: at certain dimensions of a die and geometry of the stress concentrators (rigid islands (RI)) functioning in the lower pressure ranges is reached by reduction of membrane thickness, which is side effect of sharply pressure decrease of membrane destruction. Developments with strength of membrane due to additional design elements in the form of stopper is achieved [5]. Such additional elements can increase the temperature coefficient of the zero signal (TCZ) of PS. For decrease influence of the stoppers on TCZ used additional etched areas in die, which removing parasitic mechanical stresses from bridge circuit. Such methods in totality complicate realization of the technological process. A cardinal new MEMS is solution to the above described problems. The essence of MEMS consists in sensitive element has not only passive components p-type resistors (the elements applied since 1960s). New sensor have additional active elements in the form of vertical bipolar n-p-n transistors

(the given choice is not the only one. In future it will be possible to develop relatively bipolar $p-n-p$ transistors [6–15]).

Instead of widespread element with piezoresistive Wheatstone bridge (PSWB) employing four piezoresistors (PR) we have pressure sensor with the differential amplifier (PSDA) (fig. 1) is proposed, which uses four PR and two bipolar piezotransistors (BPT). In case of equal mechanical parts of the dies PSDA has an advantage in sensitivity compared with the standard PSWB.

Development of PSDA

Development of die's PSDA circuit was based on the research of piezoresistive effect for individual BPT. By the results of a review [16–20] and analysis of experimental sample in the form of individual BPT (circuit with common emitter) located separately on thin part of elastic element of die's PSWB (fig. 2). Foundation of theory for BPT based on two effects:

1. Anisotropy of mobility of minority carriers in the base.
2. Piezoresistive effect of base's resistive.

For die's PSDA was constructed model based on theoretical calculation of variation electric parameters and analysis of mechanical stresses (fig. 3) in ANSYS system. A comparison of the results modeling and experimental data (table 1) shows a satisfactory convergence for variation amplification coefficient and resistance. In table 1: $\delta\beta_{1,2}$ — relative variation of transistor amplification coefficient, $\delta R_{C1,2}$ — relative variation of transistor collector's resistance, $\delta R_{B1,2}$ — relative variation of transistor base's resistance.

Technological parameters and nominal for piezoresistive circuit as result of modeling were selected, which are presented in table 2, where R_B — resistance of transistor base, R_C — resistance of transistor collector, β — amplification coefficient of transistor at $I_{BE} = 14 \mu A$, R_{ext} — external resistance insensitive to pressure, I_{BE} — transistor base current, A_{die} — area of die's PSDA, W_{memb} — thickness of the membrane, A_{RI} — area of RI, P — power emitted on electric circuit of die's PSDA, $U_{res CB}$ — breakdown voltage of reverse branch transistor's volt-ampere characteristics.

Series of die's PSDA topologies were developed. From the set of topologies was choose optimal version (presented in fig. 4). One of the initial versions die used Darlington transistor connection as active part circuit of piezoresistive elements. The given connections lead to essential noise component of output signal, at which measurement of the sensitivity is actually not possible.

Results and discussion

The positive effect about increase of the sensitivity reached in practice. Parameters of equal mechanical parts for two integral sensitive elements (table 1) have output sensitivity of PSDA die (fig. 4) equal to $S = 0.66 \text{ mV/kPa/V}$, which 2.2 times exceeded values of PSWB die (see fig. 2).

Investigation of functioning mode of the PSDA die was analyzed for output sensitivity of S circuit and amplification coefficient β for BPT.

Diagrams of dependences sensitivity on base's current (fig. 5, *a*) and amplification coefficient on base's and collector's current (fig. 5, *b*, *c*) presented maximum function in "the point of inflection", which exchanged BPT from active mode to saturation mode, was reached. The maximum function at $I_{BE} = 14 \mu A$ ($U_{CE} = 2 \text{ V}$) is reached. Research of dependence sensitivity and amplification coefficient on voltage U_{CE} ($U_{CE} = U_{sup}$ for the circuit (fig. 6)) demonstrated maximum function, which belonged to a rather big range.

Let us compare two working points of the circuit: at the moment of achievement of extremum by the function with supply voltage $U_{sup} = 3.5 \text{ V}$ and at the moment of beginning of "the shelf's" maximum sensitivity at $U_{sup} = 2.0 \text{ V}$. Lower supply voltage has insignificant decrease of sensitivity ($< 1 \%$), but noise's component of output signal is minimized ($> 40 \%$) and unbalance of circuit ($> 50 \%$). Dependence of output signal PSDA die is a linear in working range of measurements 0...60 kPa (fig. 7).

Investigation of PSDA die has negative moments of development. Characteristics had two recoverable problems: the temperature characteristic and the noise component of output signal. TCZ reached the value of $0.65 \text{ }^\circ\text{C}$ and the temperature hysteresis of zero signal (THZ) was equal to 1% . High value of TCZ is a result of a high temperature dependence of the transistor $TC\beta = 0.6...0.9 \text{ }^\circ\text{C}$, which has a linear character in the range of temperatures of $T = -30... +80 \text{ }^\circ\text{C}$ [21, 22]. We want to reduce the effect by creation of the circuit of temperature-compensation of the zero signal, which functioning by the principle described in [23] with mirror reflexion of circuit on a unstressed area of die. Reason of high value of THZ is arrangement of metalized paths on the thin part of elastic element. The difference of temperature coefficients' linear expansion for silicon and metal was reason no return of the zero signal. Metal on membrane can be avoided due shift of the transistor areas to unstressed area of die. The second recoverable drawback of PSDA die is a high noise component of output signal. We want to reduce the noise by change of the technological norms for transistor designing, i.e. necessary to reduce the thickness of the base BPT [24]. When thickness of the active base in the

present samples has value $W_{act\ base} = 0.8$ micrometers and voltage $U_{CE} = 2$ V is dynamic range lowered down to 3 order ($\Delta U_{noise} = \pm 150$ μ V). In case of selection of working point's BPT with lower voltage $U_{CE} = 0.5$ V (fig. 8) was decreased more than 6.5 times of noise component, less considerable decrease of output sensitivity by 35 % ($S = 0.43$ mV/kPa/V) and sharply decrease of average unbalance of output signal from 26 to 3 mV.

PSDA die can be modernized for increase output sensitivity owing to variation of nominal's elements. Modeling was done with a simulator of electric circuits (SPICE) in NI Multisim software. Used values of relative change nominal's elements are presented in table 1. Reproduction of sensitive element received in practice with account of basic technological parameters of BPT (the potential of field of the base — emitter junction $U_{BE} = 0.68$ mV, the reverse current of collector junction $I_B = 1$ nA). Values of sensitivity S of modeled system coincided exactly with results of experiment $S = 0.66$ mV/kPa/V (fig. 9, a). Variation of nominal's elements ($R_C = 2.2k\ \Omega$, $\beta = 50$) and supply voltage ($U_{sup} = 5$ V) will allow us to raise potentially sensitivity 2.3 times relatively $S = 1.51$ mV/kPa/V (fig. 9, b).

Conclusion

Use of BPT as the elements of the circuit for pressure sensitive element raises output sensitivity. The drawbacks of PSDA are temperature characteristics and noise component of output signal are recoverable. As an additional factor increasing the thermostability (and also the sensitivity) of circuit is creation of PSDA die, which in differential amplifier uses resistors of base divider and resistor of emitter circuit for realization of negative feedback. The subsequent improvement of all above described methods for modernization of PSDA die will allow us to receive the sensitive elements, which surpassing by the quality of certain parameters the analogues on resistive Wheatstone bridge.

The authors express their gratitude to Boris Khimushkin for his technological assistance in development of the die and to Vladimir Fomitchyov for his help in the circuit development questions.

References

1. Gusev E. P., Garfunkel E., Dideikin A., Vaganov V. I. *Advanced materials and technologies for micro/nano-devices, sensors and actuators. History of early research on MEMS in Russia (U.S.S.R.)*// NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. 2010. Pp. 3—30. DOI: 10.1007/978-90-481-3807-4.
2. Belov N. S., Lihua L., Kim V., Dinh V. *Low pressure sensors and flow sensors*. Pat. USA. US2015192487 A1. 2016.
3. Li L., Belov N. S., Klitzke M., Park J.-S. High performance piezoresistive low pressure sensors, *Article for IEEE Sensors 2016 conference*. 2016, pp. 1—4. DOI: 10.1109/ICSENS. 2016. 7808875.
4. Ignateva E. V., Mihajlov Ju.A., Timoshenkov S. P. O proektirovanii membrany s zhestkim centrom kristallov kremnievyyh tenzopreobrazovatelej na davlenii ot 0,025 do 25 MPa, *Nano- i mikrosistemnaya Tekhnika*. 2010, no. 2, pp. 24—31.
5. Suhanov V. S., Danilova N. L., Pankov V. V. *Mikrojelektronnyj datchik davlenija s chuvstvitel'ny'm jelementom, zashhishhennym ot peregruzki*. Pat. RF. RU2564376 C1, pp. 1—14 (in Russian).
6. Zhao X., Wen D., Li G. Fabrication and Characteristics of an nc-SiC-Si Heterojunction MOSFETs Pressure Sensor, *MDPI "Sensors"*, 2012, no. 12, pp. 6369—6379 (in Russian).
7. Poljakova A. L. K voprosu o chuvstvitel'nosti p-n perehodov k malym deformacijam, *Akusticheskij zhurnal*. 1967, no. 2, pp. 256—261 (in Russian).
8. Poljakova A. L. Fizicheskie principy raboty poluprovodnikovyyh datchikov mehanicheskikh velichin, *Akusticheskij zhurnal*. 1972, no. 1, pp. 1—22 (in Russian).
9. Vaganov V. I. *Integral'nye tenzopreobrazovateli*, Moscow, Jenergoatomizdat, 1983, pp. 104—106 (in Russian).
10. Poljakova A. L. *Deformacija poluprovodnikov i poluprovodnikovyyh priborov*, Moscow, Jenergija, 1979, pp. 124—128 (in Russian).
11. Ageev O. A., Mamikonova V. M., Petrov V. V., Kotov V. N., Negodenko O. N. *Mikrojelektronnye preobrazovateli nejelektricheskikh velichin*, Taganrog. Izd-vo TRTU, 2000, pp. 54—65 (in Russian).
12. Dan Mihai Stefanescu. *Handbook of Force Transducers*, Springer, 2011, pp. 49—68.
13. Dragunov V. P., Ilenkov A. I. *Integral'nyj tenzochuvstvitel'nyj jelement*. Pat. USSR. SU1610243 A1, 1990, pp. 1—2 (in Russian).
14. Ash. G. *Datchiki izmeritel'nyh sistem*, Moscow, Mir. 1992, pp. 433—440 (in Russian).
15. Middelhoeck S., Date J. W. Noorlag. *Modern electronic measuring systems. Silicon microtransducer: a new generation of measuring elements*, Delft university press, 1978, pp. 16—17.
16. Babichev G. G., Kozlovskij S. I., Romanov V. A., Sharan N. N. Kremnievyy dvuhjemiternyj dif-ferencial'nyj tenzotranzistor s uskorjajushhem jelektricheskim polem v baze, *Zhurnal tehnikeskoj fiziki*, 1999, vol. 69, no. 10, pp. 63—68 (in Russian).
17. Neizvestnyj I. G., Gridchin V. P. Ispol'zovanie naprjazhennogo kremnija v MDP-tranzistorah i KMOP-strukturah, *Mikroelektronika*, 2009, no. 2, pp. 83—98. DOI: 10.1134/S1063739709020012.
18. Kanda Y. A Graphical Representation of the Piezoresistance Coefficients in Silicon, *IEEE Transactions on electron devices*, 1982, vol. ED-29, no. 1, pp. 64—70.
19. Vaganov V. I. *Jelektronnaja izmeritel'naja tehnika*, Moscow, Atomizdat, 1978, pp. 124—130 (in Russian).
20. Vaganov V. I. *Mikrojelektronnyj preobrazovatel' davlenija*. Pat. USSR. SU1328700 A1. 07.08.1987, pp. 1—2 (in Russian).
21. Titce U., Shenk K. *Poluprovodnikovaja shemotekhnika*, Moscow, MDK Press, 2008, vol. 1, pp. 74. (in Russian).
22. Stepanenko I. P. *Osnovy teorii tranzistorov i tranzistornyyh shem*, Moscow, Jenergija, 1977, pp. 207—212 (in Russian).
23. Shahnov V. A., Andreev K. A., Tinjakov Ju. N., Vlasov A. I., Tokarev S. V., Civinskaja T. A., Cygankov V. Ju. *Poluprovodnikovyy preobrazovatel' davlenija*, Pat. RF. RU2537517 C1. 10.01.2015, pp. 1—6 (in Russian).
24. Bogdan M. Wilamowski, David Irwin J. *Fundamentals of Industrial electronics*, Taylor and Francis Group, LLC, 2010, pp. 221—232.

Е. А. Иванов, аспирант, e-mail: jonny-evildream@yandex.ru,
Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники"

МЕТОДИКА УМЕНЬШЕНИЯ ЗНАЧЕНИЯ КОММУТИРУЕМОГО НАПРЯЖЕНИЯ В СИЛОВЫХ КЛЮЧАХ ОБРАТНОХОДОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ

Поступила в редакцию 05.06.2017

Представленная методика предполагает интегрирование цифровой системы управления в источник питания. Эта система осуществляет контроль момента коммутации силового транзистора в процессе работы. В зависимости от параметров источника питания потери энергии при коммутации силового транзистора по данной методике могут быть снижены на 10...20 %.

Ключевые слова: обратногоходовой источник питания, силовые транзисторы, коммутация силовых транзисторов, потери энергии, колебательный контур

В настоящее время существуют импульсные источники питания (ИИП), имеющие относительно высокий КПД, превышающий 90 %. В силу сложности дальнейшего увеличения эффективности становится важным добиться улучшения КПД хотя бы даже на 1—2 % и уменьшения массогабаритных параметров ИИП. Это можно осуществить, если снизить потери энергии в силовом ключе в моменты его коммутации. В таком случае будет снижено количество рассеиваемой в теплоту энергии, и появится возможность сократить размеры радиатора охлаждения. Коммутация транзисторов, при которой пытаются сократить потери энергии, называется их "мягким включением" (*Soft-switching*).

Общие положения

Борьба за мягкую коммутацию силовых транзисторов осуществляется различными способами, например, путем применения снабберов [1, с. 519], схем согласования [2], специальных микросхем драйверов [3] и схем, использующих паразитные емкости силовых ключей [4].

Предлагаемая в данной работе методика также направлена на снижение потерь энергии при коммутации транзистора. Но она основана не на борьбе с колебаниями энергии при коммутации силового ключа, как в существующих методиках, а на использовании этих колебаний при выборе момента переключения транзистора.

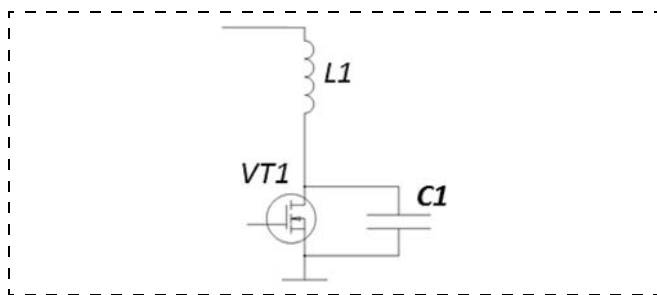


Рис. 1. Колебательный контур

Fig. 1. Oscillating contour

Методика содержит ряд требований к подконтрольному ИИП.

1. Разработана для применения только в обратныхходовых ИИП.
2. ИИП должен иметь цифровую систему управления с тактовой частотой 8 МГц и более.

Методика включает в себя следующие этапы.

Этап 1. Расчет параметров колебательного контура и его интеграция в схему источника питания. Упрощенный колебательный контур состоит из трансформатора $L1$, силового транзистора $VT1$ с паразитной емкостью между его обкладками сток — исток и вносимого в контур конденсатора $C1$ (рис. 1).

Поскольку предлагаемая в данной работе методика применяется к какому-либо готовому обратногоходовому источнику питания (ИП), то здесь и далее считаем, что ИП уже разработан. В разработанном источнике питания трансформатор $L1$ и силовой транзистор $VT1$ уже выбраны. Расчет значения емкости конденсатора для колебательного контура $C1$ выполняется следующим образом.

Воспользуемся формулой Томпсона [5]:

$$T = 2\pi\sqrt{LC},$$

где T — период колебаний в рассматриваемом контуре; L — значение индуктивности контура; C — сумма значений емкости конденсатора $C1$ и паразитного конденсатора между стоком и истоком силового транзистора.

Выразим значение емкости:

$$C = \frac{1}{4\pi^2 f^2 L},$$

где f — частота колебаний контура.

Важно понимать, что частота колебаний контура — это самостоятельная частота, с которой циркулирует энергия между трансформатором $L1$ и конденсатором $C1$. Она не является частотой открывания транзистора, которая называется рабочей частотой источника питания.

Частота колебаний контура должна быть кратной рабочей частоте источника питания. Для корректной работы ИИП по представленной методике рекомендуется выбирать резонансную частоту, равной удвоенной частоте работы ИИП.

Методика позволяет пренебречь значениями паразитных емкостей контура, поскольку предполагает подстройку частоты в режиме работы. Конденсатор с рассчитанным значением емкости требуется установить параллельно силовому транзистору.

Этап 2. Расчет параметров и интеграция цифровой системы управления. Цифровая система управления состоит из микроконтроллера, АЦП и кварцевого резонатора. На данном этапе нужно выбрать тактовую частоту системы управления, частоту дискретизации и разрядность АЦП.

Частота дискретизации F_d определяется из теоремы Котельникова [6]:

$$F_d > 2f,$$

где f — частота колебаний контура.

Чем выше частота дискретизации, тем точнее система управления будет определять участки спада коммутируемого напряжения.

Тактовая частота должна быть не меньше частоты дискретизации.

В процессе работы системы управления по представленной методике определяется характер изменения коммутируемого напряжения. Для корректной работы достаточно 8-разрядного АЦП.

Этап 3. Разработка и внедрение алгоритма работы интегрированного в цифровую систему управления микроконтроллера. Микроконтроллеру необходимо функционировать по следующему алгоритму.

1. Установка первичной рабочей частоты и частоты дискретизации.
2. Коммутация силового транзистора на рабочей частоте.
3. Обработка и последовательная запись информации с АЦП на частоте дискретизации в течение одного цикла коммутации.
4. Определение первого диапазона уменьшения значений, снятых с АЦП.
5. Фиксация номера измерения с наименьшим значением в этом диапазоне.
6. Переход к новой рабочей частоте.
7. Переход к новой частоте дискретизации и возвращение алгоритма к п. 2.

При включении ИИП микроконтроллер иницирует работу транзистора на исходной частоте. При этом определяются и вносятся в память значения, полученные в АЦП через делитель напряжения от цепи стока транзистора. Фиксация в памяти происходит в порядке поступления значений. Далее микроконтроллер выполняет поиск участков спада напряжения в полученных значениях. После определения участка выбирается наименьшее в

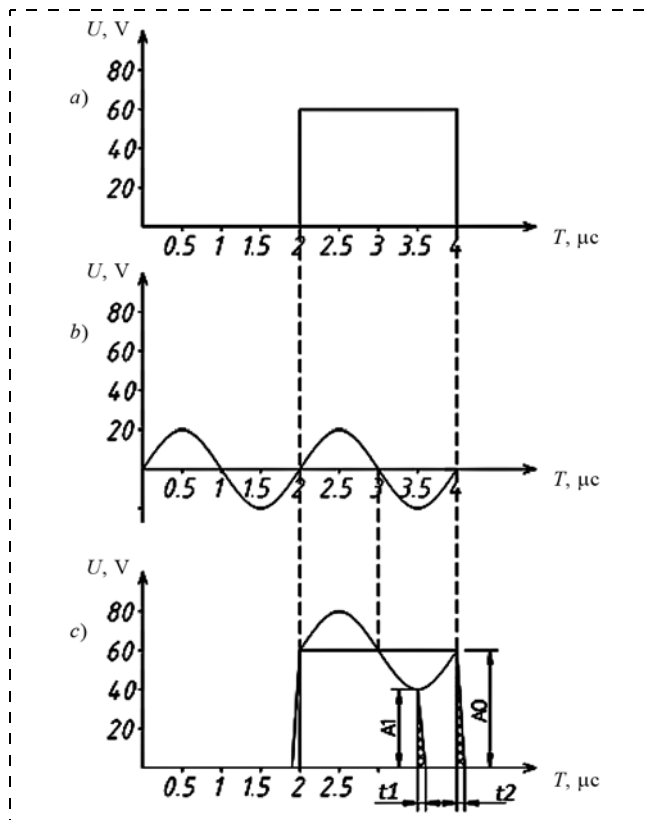


Рис. 2. Уровень напряжения: а — на стоке транзистора; б — в колебательном контуре; в — результирующий

Fig. 2. Voltage level: a — on the transistor drain; b — in the oscillating contour; c — resulting

нем значение. Затем вычисляется новая частота коммутации силового ключа:

$$F = F_d k,$$

где F_d — частота дискретизации; k — номер наименьшего значения.

После ближайшего открытия силового транзистора микроконтроллер переходит к коммутации на новой частоте и выбирает более высокую частоту дискретизации.

В обратноходовых источниках питания временной промежуток, когда закрыт транзистор, должен быть достаточно долгим, чтобы не произошло насыщения трансформатора.

Рис. 2, а—с выполнен по снятым осциллографом точкам с обратноходового источника питания мощностью 40 Вт компании ЗАО "НПП "ОПТЭКС".

На рис. 2, в показаны участки энергетической характеристики, на которых происходят потери при переключении транзистора. Эти участки представляют собой площади фигуры под наклонными отрезками по краям прямоугольного сигнала. Наклон отрезков обусловлен тем, что транзистор открывается и закрывается не мгновенно.

Заштрихованные области иллюстрируют снижение потерь энергии на коммутацию силового ключа до и после применения методики.

Можно оценить теряемую энергию U_T следующими формулами.

До использования методики:

$$U_{T0} = \frac{1}{2} t_2 A_0 -$$

потери энергии при коммутации,

где t_2 — время открытия перехода сток — исток силового ключа; A_0 — коммутируемое напряжение в отсутствии напряжения колебательного контура или при его устранении;

$$P_0 = U_{T0} I -$$

мощность, теряемая при коммутации,

где I — ток, протекающий в силовой цепи.

После использования методики:

$$U_{T1} = \frac{1}{2} t_1 A_1 -$$

потери энергии при коммутации,

где t_1 — время открытия перехода сток — исток силового ключа; A_1 — коммутируемое напряжение;

$$P_1 = U_{T1} I -$$

мощность, теряемая при коммутации,

где I — ток, протекающий в силовой цепи.

Таким образом, снижение потерь энергии на переключение транзистора можно определить следующим образом:

$$\frac{U_{T1}}{U_{T0}} = \frac{\frac{1}{2} t_1 A_1}{\frac{1}{2} t_2 A_0} = \frac{A_1}{A_0},$$
$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{A_1}{A_0}.$$

Заключение

Для рассмотренного на рис. 2 источника питания снижение потерь энергии на коммутацию силового транзистора составило около 60 % по сравнению с коммутацией без использования представленной методики.

На базе данной методики могут быть разработаны различные алгоритмы прогнозирования и выбора момента достижения минимального уровня коммутируемого напряжения.

Представленная методика может быть использована для интеграции в ИИП высокой мощности для увеличения КПД или минимизации габаритных размеров путем уменьшения системы охлаждения, в силу снижения количества рассеиваемой при коммутации энергии.

Список литературы

1. Мелешин В. И. Транзисторная преобразовательная техника. М.: Техносфера, 2005. 632 с.
2. Резников С. Б., Бочаров В. В., Харченко И. А., Ермилов Ю. В. Способ импульсного преобразования напряжения и устройство для его осуществления. Патент № 2510871 от 10.04.2014.
3. Антонов А. А., Карпович М. С., Пичугин И. В., Васильев В. Ю. Разработка и верификация интегральной микросхемы драйвера "мягкой" коммутации силовых ключей для мощных источников электропитания // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 9. С. 57—64.
4. Кабелев Б. В. Способ обратного импульсного преобразования постоянного напряжения. Патент № 2125334 от 12.07.1996.
5. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. III. Электричество. М.: Наука, 1977. 688 с.
6. Котельников В. А. О пропускной способности эфира и проволоки в электросвязи — Всесоюзный энергетический комитет // Материалы к I Всесоюзному съезду по вопросам технической реконструкции дела связи и развития слаботочной промышленности, 1933. Репринт статьи в журнале УФН, 2006. Т. 176, № 7. С. 762—770.

Е. А. Ivanov, Graduate student, e-mail: jonny-evildream@yandex.ru,
National Research University of Electronic Technology Moscow, 124498 Russian Federation

Corresponding author:

Ivanov Evgeniy A., Graduate Student, e-mail: jonny-evildream@yandex.ru, National Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498 Russian Federation

Method for Reduction of the Value of the Switched Tension Voltage in the Power Keys of the Power Supplies

Received on June 05, 2017

Accepted on July 20, 2017

In the present work the author proposes a method for control of the power transistor of a flyback switching power supply. In the proposed method the amount of the energy lost during the transistor commutation is reduced. The reduction of the energy losses is achieved due to addition of a capacitor to the oscillating circuit from the inductance and parasitic capacitances of a power source. In this case, the effect of the energy processes of the resulting oscillatory circuit on the voltage switched by the power transistor is monitored. At the moments, when the voltage on the transistor is minimal, the power transistor is switched.

The presented method envisages integration of the digital control system in the power supply, which monitors the moment of commutation of the power transistor in the process of operation. Depending on the parameters of the power source and the oscillatory circuit, according to this method, the energy loss during the switching of the power key can be reduced by 10—20 %.

Keywords: power transistor, power supply, switching of transistors, oscillatory circuit, digital control system

For citation:

Ivanov E. A. Method for Reduction of the Value of the Switched Tension in the Power Keys of the Power Supplies, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 11, pp. 694–698.

DOI: 10.17587/nmst.19.694-698

There are switch-mode power supplies (SMPS), which have rather high coefficient of efficiency exceeding 90 %. Owing to the complexity of the further increase of the efficiency it is important to improve the coefficient of efficiency by at least 1-2 percent and reduce the weight-dimension parameters of SMPS. This can be achieved, if we lower the energy losses in a power key during the moments of its switching. In this case the amount of the energy scattered into heat will be reduced and a possibility will appear to make the dimensions of the cooling radiator smaller. Switching of transistors, the aim of which is to reduce the energy losses, is called Soft-switching.

The General Provisions

The struggle for the soft switching of the power transistors is carried out in various ways. For example, by using snubbers [1, p. 519], adapter circuits [2], special driver microcircuits [3] and the circuits using the parasitic capacitances of the power keys [4].

The technique proposed in work is also aimed at a decrease of the energy losses during the transistor switching. But it is based not on the struggle against the energy fluctuations during switching of a power key, as the existing techniques, but on the use of these fluctuations for selection of the moment of switching of the transistor.

The technique contains a number of requirements to SMPS under control:

1. It was developed for application only in flyback SMPS.
2. SMPS should have a digital control system with a clock frequency of 8 MHz and over.

The technique includes the following stages:

Stage 1. Calculation of the parameters of the oscillatory contour and its integration into the power supply circuit. A simplified oscillatory contour consists of transformer $L1$, power transistor $VT1$ with a parasitic capacity between its drain — source plate, and condenser $C1$ brought into the contour (fig. 1).

Since the technique offered in the work is applied to a ready flyback power supply (PS), we consider that PS has already been developed. In the developed power supply the transformer $L1$ and the power transistor $VT1$ have already been selected. Calculation of the value of capacity of the condenser for the oscillatory contour $C1$ is carried out in the following way:

Let us take advantage of Thompson's of formula [5]:

$$T = 2\pi\sqrt{LC},$$

where T — period of oscillations in the considered contour; L — value of inductance of the contour; C — sum of the values of capacities of condenser $C1$ and the parasitic condenser between the drain and the source of the power transistor.

Let us express the value of the capacity:

$$C = \frac{1}{4\pi^2 f^2 L},$$

where f — frequency of oscillations of the contour.

It is important to understand, that the frequency of oscillations of the contour is an independent frequency, with which energy circulates between transformer $L1$ and condenser $C1$. It is not the frequency of opening of the transistor, which is called the working frequency of the power supply.

The frequency of oscillations of the contour should be multiple to the working frequency of the power supply. For a proper work of SMPS it is recommended to select the resonant frequency equal to the doubled frequency of operation of SMPS.

The technique allows us to neglect the parasitic capacities of the contour, because it envisages a frequency trim in the operating mode. The condenser with the calculated value of the capacity should be arranged in parallel to the power transistor.

Stage 2. Calculation of the parameters and integration of a digital control system.

The digital control system consists of a microcontroller, ADC and a quartz resonator. At the given stage it is necessary to select a clock frequency for the control system, frequency of digitization and capacity of ADC.

The frequency of digitization F_d is determined by means of Kotelnikov theorem [6]:

$$F_d > 2f,$$

where f — frequency of oscillations of the contour.

The higher is the frequency of digitization, the more accurate is the control system in detection of the sites of the switched voltage drop.

The clock frequency should be not less than the frequency of digitization.

In the course of operation of the control system the character of variation of the switched voltage is determined by the presented technique. An 8-digit ADC is enough to ensure a proper operation.

Stage 3. Development and introduction of an operation algorithm integrated into the digital control system of the microcontroller. The microcontroller

should function in accordance with the following algorithm:

1. Setting of the primary working frequency and frequency of digitization.
2. Switching of the power transistor on the working frequency.
3. Processing and consecutive data recording with ADC on the frequency of digitization during one cycle of switching.
4. Determination of the first range of the reduction of the values taken from ADC.
5. Recording of the number of measurement with the lowest value in this range.
6. Transition to a new working frequency.
7. Transition to a new frequency of digitization and return of the algorithm to par. 2.

When SMPS is turned on, the microcontroller initiates the transistor's operation on the initial frequency. At that, the values received in ADC through a divider of voltage from the circuit of the transistor drain are determined and brought to the memory. Recording in the memory is done in the order of arrival of the values. Then, the microcontroller searches for the sites of the voltage drop in the received values. Having found the site, it selects the least value in it. Then a new frequency of switching of the power key is calculated:

$$F = F_d k,$$

where F_d — frequency of digitization; k — number of the least value.

After the nearest opening of the power transistor the microcontroller passes to switching on a new frequency and selects a higher frequency of digitization.

In the flyback power supplies the time interval, when the transistor is closed, should be long enough in order to avoid saturation of the transformer.

Fig. 2, *a–c* was done on the basis of the points obtained by an oscillograph from the flyback power supply of 40W from NPP OPTEKS Co. It shows the power characteristic sites, on which losses occur during the transistor switching. Those sites are the figure areas under inclined pieces along the edges of a rectangular signal. The inclination of the pieces is caused by the fact that the transistor opens and closes not instantly.

The shaded areas illustrate a decrease of the energy losses due to switching of the power key before and after application of the technique.

It is possible to estimate the lost energy U_T by the following formulas.

Before the use of the technique:

$$U_{T0} = \frac{1}{2} t_2 A_0 — \text{energy losses during switching,}$$

where t_2 — time of opening of the drain — source junction of the power key; A_0 — switched voltage, if the voltage of the oscillating contour is absent or removed;

$$P_0 = U_{T0} I — \text{power lost during switching,}$$

where I — current in the power circuit.

After the use of the technique:

$$U_{T1} = \frac{1}{2} t_1 A_1 — \text{loss of energy during switching,}$$

where t_1 — time of opening of the drain-source junction of the power key; A_1 — switched voltage.

$$P_1 = U_{T1} I — \text{power lost during switching,}$$

where I — current in the power circuit.

Thus, a decrease of the energy losses for transistor switching can be determined in the following way:

$$\frac{U_{T1}}{U_{T0}} = \frac{\frac{1}{2} t_1 A_1}{\frac{1}{2} t_2 A_0} = \frac{A_1}{A_0};$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{A_1}{A_0}.$$

Conclusion

For the considered power supply a decrease of the energy losses for switching of the power transistor was about 60 % in comparison with the switching without the use of the presented technique.

The technique may serve as a basis for development of various algorithms for forecasting and selection of the moment for achievement of a minimal level of the switched voltage.

The presented technique can be used for integration of high power in SMPS for increasing the coefficient of efficiency or minimization of the overall dimensions by diminution of the cooling system due to a decrease of the amount of energy scattered during switching.

References

1. **Meleshin V. I.** Tranzistornaja preobrazovatel'naja tehnika, Moscow, Tehnosfera, 2005. 632 p.
2. **Reznikov S. B., Bocharov V. V., Harchenko I. A., Ermilov Ju. V.** *Sposob impul'snogo preobrazovaniya naprjazhenija i us-trojstvo dlja ego osushhestvlenija.* Patent N2510871 ot 10.04.2014.
3. **Antonov A. A., Karpovich M. S., Pichugin I. V., Vasil'ev V. Ju.** Razrabotka i verifikacija integral'noj mikroshemy drajvera "mjagkoj" kommutacii silovyh kljuchej dlja moshhnyh istochnikov jelektropitanija, *Nano- i mikrosistemnaja tekhnika*, 2015, no. 9, pp. 57–64.
4. **Kabelev B. V.** *Sposob obratnohodovogo impul'snogo preobrazovaniya postojannogo naprjazhenija.* Patent № 2125334 ot 12.07.1996.
5. **Sivuhin D. V.** *Obshhij kurs fiziki, Jelektrichestvo.* Moscow, Nauka, 1977. Vol. III. 688 p.
6. **Kotel'nikov V. A.** O propusknnoj sposobnosti jefira i pro-voloki v jelektriosvjazi — Vsesojuznyj jenergeticheskij komitet, *Materialy k I Vsesojuznomu s#ezdu po voprosam tehničeskoj re-konstrukcii dela svjazi i razvittija slabotočnoj promyshlennosti*, 1933. Reprint stat'i v zhurnale UFN, 2006, vol. 176, no. 7, pp. 762–770.

Камалджит Сингх¹, Р. К. Мина², А. В. Нирмал¹¹ Systems Engineering Group, ISRO Satellite Centre, Bangalore² Semiconductor Laboratory, Near Chandigarh

E-mail: kamaljs@isac.gov.in

РЕАЛИЗАЦИЯ ПЛОСКОГО НАГРЕВАТЕЛЯ НА КРЕМНИЕВЫХ И СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ КМОП

Поступила в редакцию 04.06.2017

Подробно рассмотрено исполнение нагревателя микронных размеров на кремниевых и стеклянных подложках для использования в воспламенителях. Нагреватель изготовлен осаждением из паровой фазы слоя платины на 6-дюймовой стеклянной подложке. На кремниевой подложке нагреватель смонтирован с проводным соединением, заделанным в подложку без нарушения планарности. Проведено сравнение измеренных электрических характеристик кремниевого и стеклянного нагревателей. Сообщаются также детали новой технологии корпусирования, разработанной для использования в воспламенителях. Обсуждены нюансы изготовления вариантов нагревателя на стекле и кремнии, технологии монтажа и корпусирования, а также аспекты определения технических характеристик изделий.

Ключевые слова: нагреватель, стекло, кремний, подложка, микросборка

Введение

Микронагреватели на основе MEMS отличаются пониженной теплоемкостью, низким энергопотреблением, воспроизводимостью, миниатюрными размерами и низкой себестоимостью. Они все шире применяются в приборах малой мощности с удлинённым сроком службы. Основное применение микронагреватели находят в металл-оксидных газовых датчиках, датчиках расхода и гигрометрах. Основные отличительные черты микронагревателей:

- высокая тепловая чувствительность;
- низкое энергопотребление;
- низкая теплоемкость;
- равномерное распределение температуры в мембране;
- улучшенная теплоизоляция от окружающей среды;
- масштабируемость.

Перечисленные факторы оптимизируют согласно техническим требованиям. Обычными формами микронагревателей являются меандр, S-образная форма, спираль, соты, пластина, эллипс, руль, скругленный зигзаг или неправильная форма [1]. Выбор формы и материала микронагревателя диктуются требованиями низкой удельной теплопроводности, малой стоимости, простоты изготовления, высокого удельного сопротивления и совместимости с технологией производства кремния. Технологии газовых датчиков подразумевают нагрев до 300–400 °C [2] в течение определенного времени, тогда как датчики влажности требуют температуры ниже 100 °C [3].

В работе подробно описана реализация плоского нагревателя в форме меандра на стеклянной подложке и монтаж такого нагревателя для приме-

нения в воспламенителях. Приведены сведения и сравнительный анализ версий нагревателей, реализованных на стекле и кремнии. При изготовлении нагревателя была использована технология производства КМОП; процесс был оптимизирован для изготовления нагревательного элемента на стеклянной подложке.

Реализация и сборка микронагревателя

Микронагреватель генерирует теплоту (H) пропорционально приложенной плотности тока (J), согласно формуле

$$H\alpha|J^2| = |(\sigma E)^2|, \quad (1)$$

где σ — удельная электропроводность материала. Сопротивление микронагревателя зависит от длины, толщины, ширины и теплоемкости.

Изготовление прибора на стеклянной подложке — процесс, требующий однократной литографии с применением маски, тогда как при использовании кремниевой подложки, термически образованный оксид и слабонапряженный нитрид осаждаются по технологии LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из паровой фазы при давлении ниже атмосферного) перед проведением металлизации и удалением резиста. Стеклянную подложку выбирают для достижения большей механической прочности и лучшей термоизоляции между сенсорным элементом и корпусом. Основой проектирования нагревателя является оптимизация длины, ширины и толщины нагревающего элемента и соотношения размеров нагревателя и мембраны. Возможна разработка различных форм нагревателя, однако в настоящей работе для нагревающего элемента выбрана форма меандра. Изготовление нагревателя начинается с

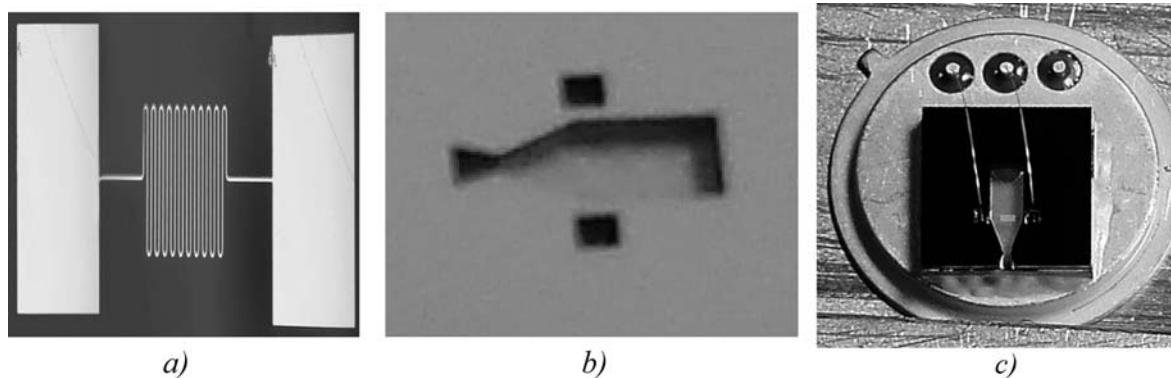


Рис. 1. Схема сборки (с) камеры (b) реализованного спирального микронагревателя (a) после травления

Fig. 1. Layout of the realized spiral (c) shape microheater (a) chamber (b) after etching assembly

очистки пустой пластины подложки согласно технологии RCA (Radio Corporation of America) с последующим осаждением оксида и нитрида кремния в случае использования кремниевой подложки или, в случае стеклянной подложки, с последующей прямой металлизацией. Для прямой взрывной

металлизации использовали 6-дюймовую стеклянную подложку ($500 \pm 50 \mu\text{m}$). Путем многократных испытаний, промывок и оптимизаций был разработан LOR-процесс (Lift Off Resist) — процесс взрывной литографии, после чего был проведен мягкий отжиг и реализация нагревателя с помощью операций отслаивания в ацетоне. Единственная маска размером $1,2 \times 1,2 \text{ mm}$ была использована для формирования площадки нагревателя размером примерно $500 \times 500 \mu\text{m}$. В табл. 1 дано сравнение параметров подложек из стекла и кремния, которое ясно показывает, что удельная теплопроводность стекла меньше, чем у кремния, что и делает стекло предпочтительным материалом подложки для применения нагревателей в воспламенителях, где выделяется большое количество теплоты.

Элемент нагревателя толщиной $0,2 \pm 0,01 \mu\text{m}$ получен методом электронно-лучевого напыления титана и платины (Ti/Pt), в котором слой Ti является усилителем адгезии [5]. Выбор платины в качестве нагревательного элемента определяется такими критериями, как простота обработки, отсутствие необходимости легирования — в противоположность другим металлам, которые либо склонны к окислению, либо испытывают большое напряжение, или же требуют применения дорогих технологий. Платина обеспечивает более длительный период надежной работы по сравнению с другими металлами. Свойства платины являются также высокая температурная чувствительность и устойчивость к коррозии; технология с платиной хорошо разработана. Свойства элементов нагревателя из разных материалов приведены в табл. 2.

Другой элемент нагревателя был реализован на стекле с меньшей теплопроводностью, что делало возможным достижение более высоких температур, благодаря меньшим потерям теплоты. Для присоединения реализованного элемента на обозначенных местах в кремнии толщиной $650 \mu\text{m}$ делают окна для сопла, камеры и контактной пло-

Таблица 1
Table 1

Сравнение параметров стеклянных и кремниевых подложек
Parameters comparison on silicon and glass substrate

Параметр Parameters	Кремний Silicon	Стекло Pyrex® Pyrex Glass
Удельная теплопроводность, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ Thermal conductivity, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	140	1,18
Температура плавления, °C Melting point, °C	1414	1700
Модуль упругости, GPa Elastic Modulus, GPa	112,4	64

Таблица 2
Table 2

Свойства металлических слоев
Properties of various metal layers

Свойство Properties	Титан Titanium	Платина Platinum	Поликремний
Удельная теплопроводность, $\text{W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ Thermal conductivity, $\text{W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$	0,219	0,716	0,148
Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{cm}$ Electrical resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$	4,8e-5	1,06e-5	82
Коэффициент термического расширения, $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot \text{K})$ Thermal expansion coeff., $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot \text{K})$	8,6	8,8	4,7
Удельная теплоемкость, $\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ Specific heat, $\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$	0,523	0,133	105
Плотность, g/cm^3 Density, g/cm^3	4,51	21,45	2,32

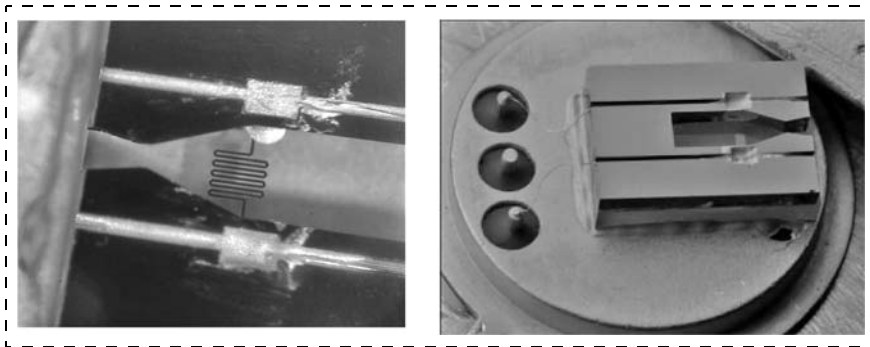


Рис. 2. Проводное соединение внутри кремниевого туннеля
Fig. 2. Wire bond inside the silicon tunnel

щадки. Окна формируют, используя технологию DRIE (*Deep Reactive Ion Etching*, глубокое реактивное ионное травление) с циклами сухого травления и пассивации. Для открытия внешней части сопла применяют механизм резки и выравнивание вручную [6]. Стадии финальной сборки приведены на рис. 1.

Так как формирование контакта на тонкой платиновой площадке методом проволочного монтажа представляет определенные трудности, процесс был модифицирован и проведены испытания для определения оптимальной толщины, обеспечивающей надежное присоединение. Основной задачей было заделать висящее проводное соединение. Для этого использовали механизм лазерной резки, с помощью которого в кремнии были сформированы параллельные канавки. В эти канавки было заделано проводное соединение, и таким образом была упрощена пайка защитной накладки всего узла; для более надежной защиты канавки с проволочными соединениями были залиты эпоксидной смолой. Сформированный узел представлен на рис. 2. Далее этот узел был присоединен с использованием корпуса ТО-8, так как корпус такого типа способен выдерживать очень высокие температуры.

Результаты

Микронагреватель смонтирован, как показано на рис. 3. Для реализованной схемы сняты кривые $I-U$ и измерены электротермические параметры для топологии, реализованной на кремниевой и стеклянной подложках. Нагревание сквозь металл происходит благодаря эффекту Джоуля, так что электромиграции можно избежать, ограничивая протекание большого тока через элемент нагревателя.

На рис. 4 показаны измеренные температуры микронагревателя на кремниевой подложке при толщине платинового слоя около 1180 Å и сопротивлении $\sim 1200 \Omega$.

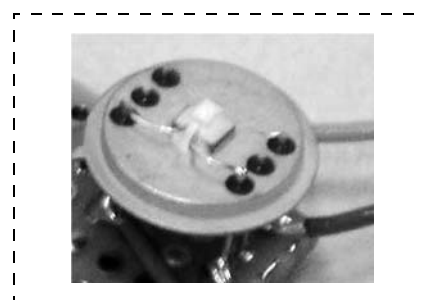


Рис. 3. Смонтированный нагреватель в тонком плоском корпусе
Fig. 3. Assembled heater on thin outline package

Как видно из рис. 4, в изготовленном микронагревателе максимальная температура в 220 °С достигается при 55 V, после чего происходит пробой с максимальным потреблением тока ~ 35 mA.

Микронагреватель на стеклянной подложке ($500 \pm 50 \mu\text{m}$) рассчитан на сопротивление $100 \pm 20 \Omega$ при толщине платинового слоя 0,2 μm . Толщина подложки также играет важную роль в общем подъеме температуры вследствие связанной с ней теплоемкостью, поэтому необходимо подобрать "правильную" толщину подложки для обеспечения требуемого нагрева.

Температурные распределения для реализованной структуры на стеклянной подложке говорят о равномерном распределении теплоты; они представлены на рис. 5 (см. четвертую сторону обложки).

Результаты измерений для реализованного нагревателя представлены на рис. 6 и в табл. 3.

Представленные результаты показывают, что энергопотребление микронагревателя в форме меандра на стеклянной подложке составляет примерно 1 W в сравнении с потребляемой мощностью в

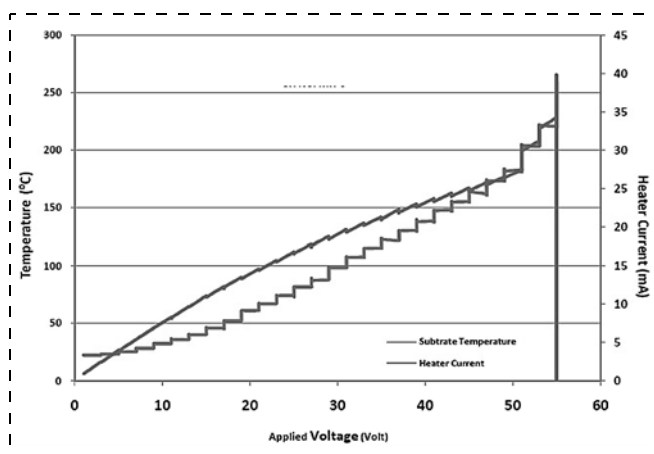


Рис. 4. Результаты измерений для микронагревателя в форме меандра на кремниевой подложке
Fig. 4. Measured results of meander shaped microheater on silicon substrate

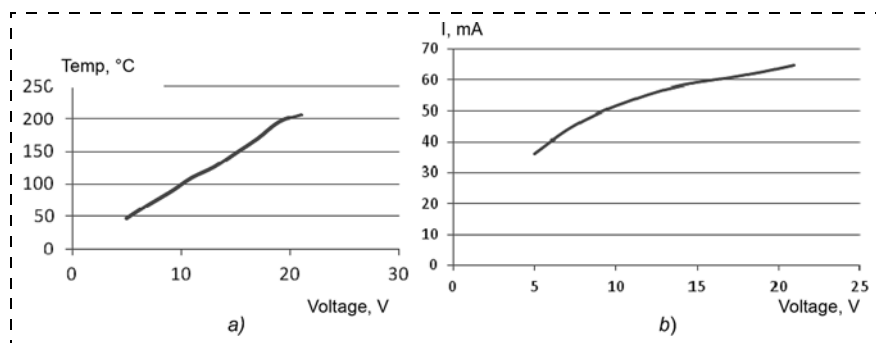


Рис. 6. Измеренные зависимости: *a* — температуры от напряжения; *b* — тока [единицы измерения указаны на рис.] от напряжения

Fig. 6. Measured plots of (a) Temp Vs voltage (b) Current (mA) Vs voltage plots

2 W в случае реализации нагревателя на кремнии. Кроме того, структура на стеклянной подложке нагревается до определенной температуры при более низком напряжении, чем смонтированная на кремнии. Нагрев прямопропорционален мощности нагревателя, которая, в свою очередь, пропорциональна току и сопротивлению, но проведенный анализ показывает, что большое значение имеет также поведение нагревателя на той или иной подложке.

Закключение

Представлена реализация нагревателя в форме меандра на стеклянной и кремниевой подложках. Подробно обсуждаются вопросы монтажа и характеристики нагревателей; проведен сравнительный анализ приборов. Использованный подход показал, что реализация топологии нагревателя на стекле

обеспечивает лучшую эффективность нагревателя при его применении в качестве воспламенителя, благодаря меньшей теплопроводности подложки. Представленная топология реализована с применением техники микросборки и способа травления, основанного на технике DRIE и позволяющего реализовать кремниевую камеру. Монтаж камеры с нагревателем проведен вручную, и затем проволочные соединения заделаны в канавки на кремниевой подложке, чтобы избежать вредных эффектов при тестировании и герметизации. Далее сборка помещается в тонкий малогабаритный корпус для определения характеристик. Такая концепция планарного исполнения в перспективе найдет применение в сфере воспламенителей и снизит затраты для создания ряда однотипных приборов — концепция планарного исполнения подразумевает снижение затрат и усилий в случае необходимости создания множества этих нагревателей/воспламенителей, так как фотошаблон с множеством одинаковых топологий упрощает задачу. Представленный подход основан на изготовлении нагревателя с использованием интегральной технологии. Дальнейшего улучшения характеристик можно достичь микромеханической обработкой, процедуры которой уже стандартизованы для случаев обработки кремния.

Эта работа была проведена благодаря поддержке коллег из различных центров DOS/ISRO, особенно Sh. S. Tiwari. Авторы также благодарят Директора за его постоянную поддержку и внимание.

Таблица 3
Table 3

Результаты измерений параметров микронагревателей
Tabulation of the measured results

Параметр Parameters	Измеренное значение (стекло) Measured values (Glass)	Измеренное значение (кремний) Measured values (Silicon)
Напряжение возбуждения, V Excitation voltage, V	~21	~55
Максимальный нагрев, °C Attained temperature, °C	207	~210
Сопротивление, Ω Resistance, Ω	100 ± 20	1200 ± 50
Ток (max.), mA Current (max.), mA	150	55
Время установления, ms Rise time, ms	40—60	40—60
Время нарастания, μs	633	633
Температурный коэффициент сопротивления (Ω/Ω·C) TCR (Ω/Ω·C)	0,0025	0,0018
КПД воспламенителя, % Igniter efficiency (%)	32	5

Список литературы

1. Roy S., Sarkar C. K. MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors, CRC Press, 2016.
2. Hwang W.-J., Shin K.-S., Roh J.-H., Lee D.-S., Choa S.-H. Development of Micro-Heaters with Optimized Temperature Compensation Design for Gas Sensors // Sensors. 2011. P. 2580—2591.
3. Kamaljeet Singh. Development of indigenous metal oxide gas sensors with embedded heater using CMOS process // Punjab Academy of Sciences Journal. 2015. N. 13—14 (1 & 2). P. 1—4.
4. Baliga B. N., Tiwari D. N., Kamaljeet Singh, Nagachenchaiah K. Effect of Polyimide variation and its curing temp. on CMOS based capacitive humidity sensor and characterization of integrated heater // Sensor & Transducer journal. April 2009. P. 144—154.
5. Chang W.-Y., Hsihe Y.-S. Multilayer microheater based on glass substrate using MEMS technology // Journal of Micro-electronic Engineering. Jan. 2016. Vol. 149.
6. Chung G.-S., Sung-Kyu Choi, Hoy-Duck Nam. Design, fabrication, and characteristics of microheaters with low consumption power using SDB SOI membrane and trench structures // Proc. SPIE 4601. Micromachining and Microfabrication Process Technology and Devices, Oct 2001.

Corresponding author:

Kamaljeet Singh, Ph. D., Systems Engineering Group, ISRO Satellite Centre, Bangalore, e-mail: kamaljs@isac.gov.in

Planar Heater Realization on Silicon and Glass Substrate Using CMOS Process

Received on June 04, 2017

Accepted on July 21, 2017

This article details the implementation of micro sized heater on silicon and glass substrate for igniter applications. The fabrication of heater is carried out by depositing platinum layer on 6" glass substrate employing evaporation technique. The heater is assembled with the silicon substrate using bond wire embedded in the silicon substrate keeping the planarity intact. Electrical characterization of silicon and glass heater is carried out and comparative analysis is presented. Further novel packaging methodology is detailed to make it suitable for igniter applications. Fabrication and realization of heater variants on glass and silicon, assembly and packaging methodology along with characterization aspects are detailed in this article.

Keywords: heater, glass, silicon, wafer, micro-fabrication

For citation:

Kamaljeet Singh, Meena R. K., Nirmal A. V. Planar Heater Realization on Silicon and Glass Substrate Using CMOS Process, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, Vol. 19, no. 11, pp. 699—704.

DOI: 10.17587/ nmst.19.699-704

Introduction

MEMS based microheater provides reduced thermal mass, low power consumption, reproducibility, miniaturization and low unit cost. Microheaters are increasingly employed for low power design and enhancing life time of the device. Main application of microheaters is in metal-oxide gas sensors, flow sensors, and humidity sensors. The main criteria of microheater design are:

- Fast thermal response time.
- Low power consumption.
- Low thermal mass.
- Uniform temperature distribution over membrane.
- Enhanced thermal isolation from the surroundings.
- Scalability.

These factors are to be optimized as per the required specifications. Common microheater shapes are meander, S-shape, spiral, honeycomb, fan-shape, plate structure, elliptical, drivewheel, S-shape with rounded corner, irregular shape [1]. The requirement of microheater dictates the selection of the shape and material selection depends on various considerations such as low thermal conductivity, low cost, ease of fabrication, high electrical resistivity and compatibility with silicon fabrication process. Gas sensors topologies need temperature rise of around 300—400 °C [2] within the specified time whereas humidity sensors requirement is to generate temperature less than 100 °C [3].

Present article details the implementation of meander shape planar heater on glass substrate and assembly of the same for igniter application. Further heater realization is carried out and comparative analyses of heater structures on silicon and glass are carried out. CMOS based fabrication steps are employed and process is optimized for realization of heater element on glass substrate.

Microheater Realization & Assembly

Microheater generates heat (H) which is proportional to the applied current density (J) as shown below:

$$H\alpha|J^2| = |(\sigma E)^2|, \quad (1)$$

where σ is the electrical conductivity of the material. The resistance of the microheater is dependent on the length, thickness, width and thermal mass. The fabrication of the microheater is a single mask process on glass substrate whereas in case of silicon thermal oxide and low stress nitride is deposited using LPCVD before carrying out the metallization with lift off process. Glass substrate is chosen so as to get better thermal isolation between sensor element and housing along with mechanical stability. Design of heater is based on the optimization of the length, width, thickness of the heater element alongwith heater to membrane ratio. Various shapes of heater can be adopted but in this article meander shape is chosen for heater element. Fabrication of the heater starts with the bare wafer cleaning using RCA (Radio Corporation of America) process followed by oxide and nitride deposition in case of silicon and in case of glass wafer direct metal deposition is carried out. 6" pyrex glass wafer ($500 \pm 50 \mu\text{m}$) is chosen and direct metallization is carried out using lift off process. LOR process is developed with the multiple trials followed by optimization of developer and rinsing time. Afterwards soft bake and realization of the heater element using lift off operations in the acetone solution is carried out. The single mask with overall dimension of $1.2 \times 1.2 \text{ mm}$ is employed having heater area of around $500 \times 500 \mu\text{m}$. Table 1 provides the parameters comparison of glass and silicon substrate which clearly shows that glass thermal conductivity is lesser compared to silicon so it is preferable for ignition applications where higher heat is generated.

Heater element using Ti/Pt stack is employed using e-beam process with the thickness ($0.2 \pm 0.01 \mu\text{m}$) wherein Ti is used as an adhesion promoter layer [5]. Choice of

heater element as platinum is based on various criteria such as ease of processing and avoidance of doping compared to other materials which are either having the tendency of oxide formation, or higher stress or employs expensive methodology. Platinum produces amplifying effect on hot spots and results in long term reliability compared to other material. Also platinum has fast thermal response, corrosion resistant and having well-established process. Properties of various heater elements are shown in Table 2.

Further heater element is realized on glass which is less thermal conductive so it can achieve high temperature because of less conductive losses. Bonding of realized element is carried out with silicon for which nozzle, chamber and pad opening is done on 650 μm silicon at the specified locations using DRIE process using dry etch and passivation cycles. Dicing mechanism is used to open the front-end of the nozzle and manual alignment is carried out [6]. Various assembly steps as shown in fig. 1 is carried out to realize the final assembly.

Since electrical contact formation using wire bond is difficult on the thin platinum pad so process modifications and trials are conducted to find out the optimum thickness resulting in reliable bond. The main challenge is to embed hanging wire bond for which laser dicing mechanism is employed to form the parallel groove in silicon. Bond wires are embedded in it to facilitate the top cover sealing of the assembly and further to fully protect the wires groove is filled with the epoxy. The assembly is shown in Fig. 2 and further this assembly is attached with the TO-8 package as this type of packaging can sustain very high temperature.

Measured Results

Microheater is assembled as shown in Fig. 3 and I – V curves as well as electro–thermal parameters of the realized circuits are measured for the topology realized on silicon and glass wafer. Heating through a metal occurs due to joule effect so electromigration can be avoided by limiting the flow of large current through the heater element.

Measured substrate temperature on silicon wafer are shown in Fig. 4 having platinum thickness of around 1180 $\text{\AA}$ resulting in $\sim 1200\ \Omega$ resistance.

As seen above, maximum temperature of 220 $^{\circ}\text{C}$ at 55 V is attained and afterwards it got breakdown with the maximum current consumption of $\sim 35\ \text{mA}$.

Microheater fabricated on glass wafer ($500 \pm 50\ \mu\text{m}$) is designed for $100 \pm 20\ \Omega$ resistance having platinum thickness of 0.2 μm . Substrate thickness also plays an important role in the overall rise of temperature due to associated thermal mass so right substrate thickness to generate required temperature is to be chosen.

Thermal plot of the realized structure is also taken and shown in Fig. 5 (see the 4-th side of cover) demonstrate the uniform heat distribution.

The measured results of the realized heater are tabulated in Fig. 6.

The results show that meander shaped micro-heater on glass substrate is having lower power consumption of around 1 W compared to 2 W in the case of silicon micro-heater and also attaining same temperature at low voltage operations. Temperature rise is directly proportional to power which is proportional to current and resistance but the above analysis shows the behaviour of heater on substrate plays an important role.

Conclusion

Meander shaped heater realized on glass and silicon substrate is presented in this article. Assembly and characterization aspects are covered in detail and further comparative analysis is carried out. The present approach shows that heater topology realized on glass results in improved efficiency for igniter application due to lower thermal conductivity associated with the wafer. Present topology is fabricated using micro-fabrication technique and DRIE based etching process is carried out for the realization of silicon chamber. The assembly of chamber with the heater is carried out manually and further wire bonds are embedded by having tunnel option in the silicon wafer so as to avoid destructive interferences while testing and sealing. Further this assembly is attached with the thin outline package for characterization. This concept of planar realization will eventually be useful for pyro-igniter application for generating small thrust in array configuration. Present approach is based on heater fabrication using IC technique and further performance enhancement can be achieved by carrying out micromachining which is already standardized for silicon process.

Acknowledgment

This work is possible due to support from colleagues at various DOS/ISRO centers particularly Sh. S. Tiwari. Also thanks to Director for his continuous support and encouragement.

References

1. Roy S., Sarkar C. K. *MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors*, CRC Press, 2016.
2. Hwang W.-J., Shin K.-S., Roh J.-H., Lee D.-S., Choa S.-H. Development of Micro-Heaters with Optimized Temperature Compensation Design for Gas Sensors, *Sensors*, 2011, pp. 2580–2591.
3. Kamaljeet Singh. Development of indigenous metal oxide gas sensors with embedded heater using CMOS process, *Punjab Academy of Sciences Journal*, 2015, no. 13–14 (1 & 2), pp. 1–4.
4. Baliga B. N., Tiwari D. N., Singh Kamaljeet, Nagachenai-ah K. Effect of Polyimide variation and its curing temp. on CMOS based capacitive humidity sensor and characterization of integrated heater, *Sensor & Transducer journal*, April 2009, pp. 144–154.
5. Chang W.-Y., Hsihe Y.-S. Multilayer microheater based on glass substrate using MEMS technology, *Journal of Microelectronic Engineering*, Jan 2016, vol. 149.
6. Chung G.-S., Choi Sung-Kyu, Nam Hoy-Duck. Design, fabrication, and characteristics of microheaters with low consumption power using SDB SOI membrane and trench structures, *Proc. SPIE 4601, Micromachining and Microfabrication Process Technology and Devices*, Oct. 2001.

Рисунки к статье М. В. Ревина, Э. А. Коблова, Д. С. Смотрина, В. А. Иванова, А. П. Коткова, В. М. Данильцева, О. И. Хрыкина, М.Н. Дроздова, П.А. Юнина, Л. Д. Молдавской, В. И. Шашкина

«ТРАНЗИСТОРНЫЕ ПСЕВДОМОРФНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ (Al-In-Ga)As, ВЫРАЩЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ»

M.V. Revin, E.A. Koblov, D.S. Smotrin, V.A. Ivanov, A.P. Kotkov,

V.M. Daniltsev, O.I. Khrykin, M.N. Drozdov, L.D. Moldavskaya, P.A. Yunin, V.I. Shashkin

«Al-In-Ga)As PHEMT-HETEROSTRUCTURES GROWN BY THE METHOD OF METALORGANIC VAPOUR PHASE EPITAXY»

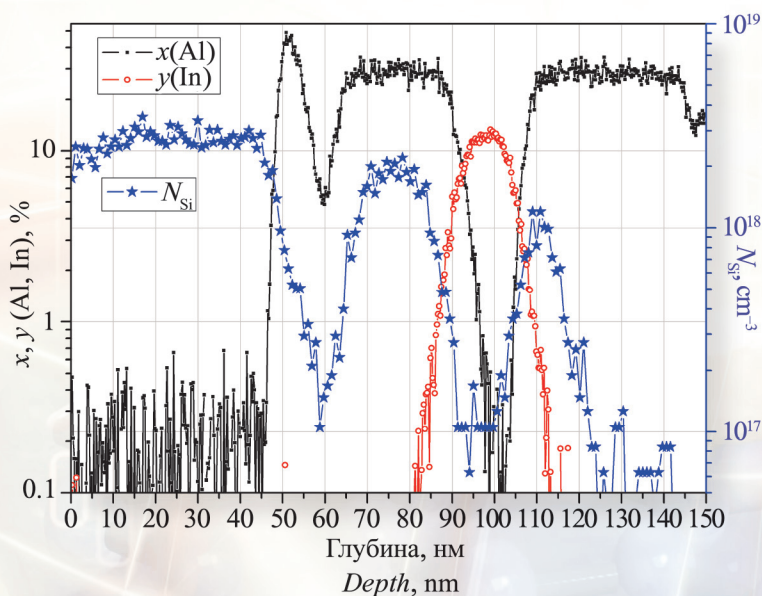


Рис. 1. Профили ВИМС для состава $x(\text{AlAs})$ и $y(\text{InAs})$, а также концентрации N_{Si} легирующей примеси кремния для одной из $p\text{HEMT}$ -гетероструктур, выращенных методом МОГФЭ в рамках данной работы

Fig. 1. SIMS depth profiles for compositions of $x(\text{AlAs})$ and $y(\text{InAs})$, concentration N_{Si} of silicon dopant for one of the $p\text{HEMT}$ -heterostructures grown by MOVPE

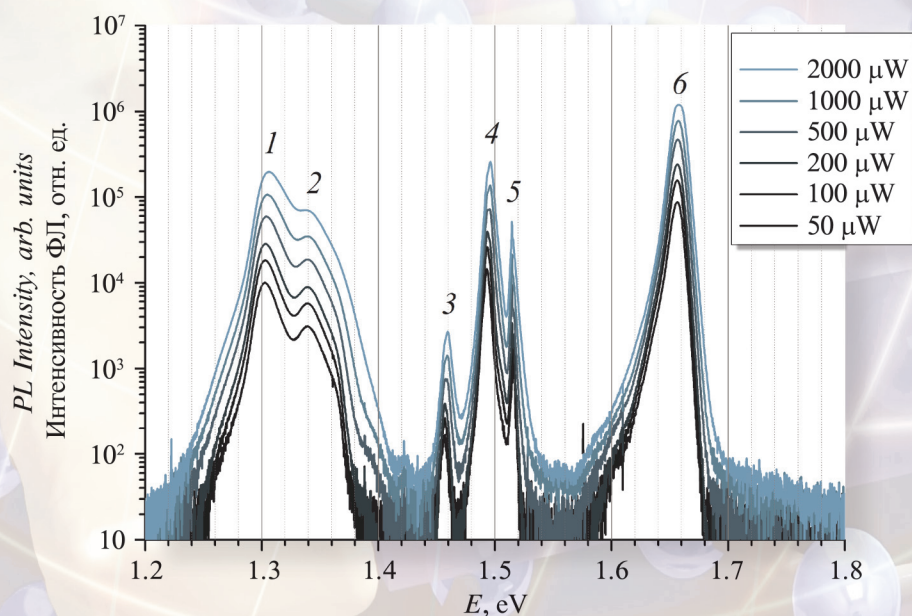


Рис. 3. Спектры ФЛ $p\text{HEMT}$ -гетероструктуры, выращенной методом МОГФЭ в НПП «Салют» при разной мощности лазерного возбуждения, $T=4.2\text{ K}$

Fig. 3. PL spectra of a $p\text{HEMT}$ -heterostructure grown by MOVPE in NPP Salute Co. at different powers of the laser excitation, $T=4.2\text{ K}$

Рисунок к статье О. В. Волвликовой, С. А. Гаврилова, А. В. Сыса, А. И. Савицкого,
Д. А. Дроновой, А. В. Железнякова, А. А. Павлова

**«СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО
ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТОНКИХ ПЛЕНОК Ag И Ni ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ 3D-СТРУКТУР Si»**

O. V. Volovlikova, S. A. Gavrilov, A. V. Sysa, A. I. Savitskiy,
D. A. Dronova, A. V. Zheleznyakova, A. A. Pavlov

**«A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING
USING Ag AND Ni THICK FILMS FOR 3D SILICON STRUCTURE FORMATION»**

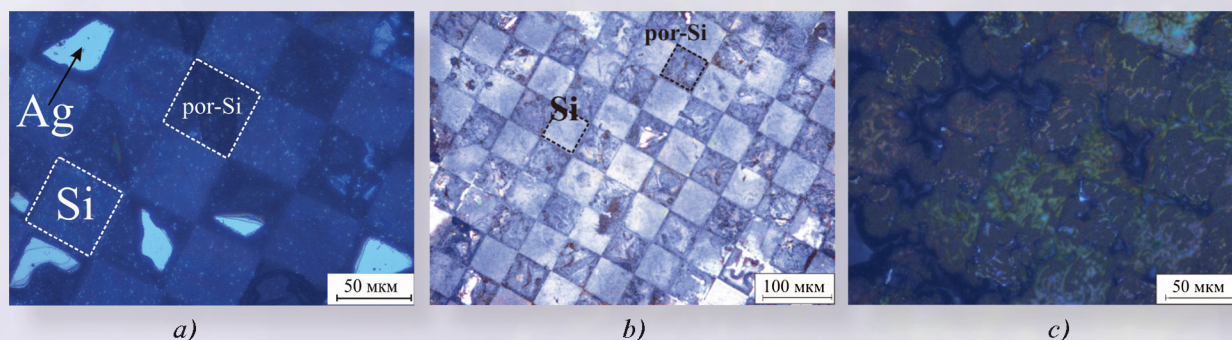


Рис. 2. Изображения поверхности Si/Ag после обработки длительностью 5 мин (a), 30 мин (b), 60 мин (c)
Fig. 2. Images of the surface of Si/Ag after processing during 5 min. (a), 30 min. (b), and 60 min. (c)

Рисунок к статье Камалджит Сингха, Р.К. Мины, А.В. Нирмала

**«РЕАЛИЗАЦИЯ ПЛОСКОГО НАГРЕВАТЕЛЯ НА КРЕМНИЕВЫХ И СТЕКЛЯННЫХ
ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ КМОП»**

Kamaljeet Singh, R. K. Meena, A. V. Nirmal

**«PLANAR HEATER REALIZATION ON SILICON AND GLASS
SUBSTRATE USING CMOS PROCESS»**

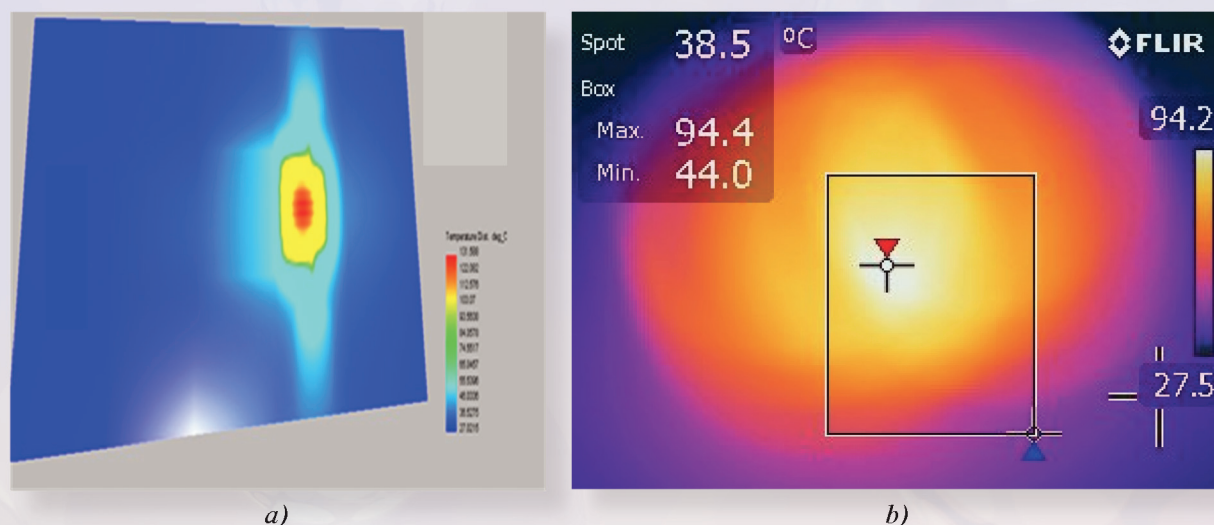


Рис. 5. Распределение температур нагревателя на стеклянной подложке: a – на модели, b – в эксперименте
Fig. 5. Thermal image of the heater on glass substrate (a) simulated (b) measured