



ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА

СЕРИЯ 3 МИКРОЭЛЕКТРОНИКА

Научно-технический журнал

Выпуск 4(176) 2019

ELECTRONIC ENGINEERING

SERIES 3 MICROELECTRONICS

Scientific & Technical Journal

Выпуск 4(176) 2019

Москва, 2019



«ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА.**Серия 3.****МИКРОЭЛЕКТРОНИКА»****Редакционный совет****Главный редактор**

Красников Г. Я., д. т. н.,
академик РАН

Члены редакционного совета

Асеев А. Л., д. ф.-м. н.,
академик РАН

Бетелин В. Б., д. ф.-м. н.,
академик РАН

Бокарев В. П., к. х. н.,
ответственный секретарь

Бугаев А. С., д. ф.-м. н.,
академик РАН

Быков В. А., д. т. н.

Галиев Г. Б., д. ф.-м. н.

Горбачевич А. А. д. ф.-м. н.,
академик РАН

Горнев Е. С., д. т. н.,
член-корреспондент РАН,
зам. главного редактора

Грибов Б. Г., д. х. н.,
член-корреспондент РАН

Зайцев Н. А., д. т. н.

Ким А. К., к. т. н.

Критенко М. И., к. т. н.

Петричкович Я. Я., д. т. н.

Сигов А. С., д. ф.-м. н.,
академик РАН

Стемпковский А. Л., д. т. н.,
академик РАН

Чаплыгин Ю. А., д. т. н.,
академик РАН

Шелепин Н. А., д. т. н.,
зам. главного редактора

Эннс В. И., к. т. н.

Адрес редакции

📍 124460 г. Москва, Зеленоград,
1-й Западный проезд, д. 12, стр. 1

☎ +7 495 229-70-43

✉ journal_EEM-3@mikron.ru
www.niime.ru/
zhurnal-mikroelektronika

Журнал издается с 1965 года

Учредитель

АО «Научно-исследовательский
институт молекулярной
электроники»

Слово редактора 4**Физические явления****Ф. И. Высикайло**

Наноосцилляции в профилях относительных диэлектрических
проницаемостей в легированных кристаллах 5–20

**В. И. Колесников, В. Б. Яковлев, В. В. Бардушкин,
М. В. Силибин, А. П. Сычев**

О возможности формирования транзисторного эффекта
в композиционных материалах 21–26

Разработка и конструирование**А. А. Бахтин, А. Г. Тимошенко, М. А. Соколов**

Разработка и исследование энергоэффективного усилителя
мощности для NB-IoT и LoRaWAN 27–35

Е. О. Белоусов, Д. В. Кочетков, К. М. Моленкамп, А. В. Эннс

Метод коррекции нелинейности на основе усреднения для
параллельного аналого-цифрового преобразователя 36–44

Процессы и технология**В. Ю. Васильев**

Атомно-слоевое осаждение тонких пленок диоксида кремния для
микро- и наноэлектроники. Часть 1. Постановка задач, методология
осаждения пленок 45–53

В. Ю. Васильев

Атомно-слоевое осаждение тонких пленок диоксида кремния
для микро- и наноэлектроники. Часть 2. Процессы с силанами,
цианатами, хлорсиланами, кислородсодержащими реагентами 54–64

Технологическое и измерительное оборудование**В. А. Нагнойный**

Анализ современных датчиков магнитного поля на основе эффекта
Холла и их перспективных конструкций 65–69

Математическое моделирование**В. Л. Евдокимов**

Исследование механизмов формирования профиля слоев оксида
кремния, осаждаемых из газовой фазы 70–76

**"ELECTRONIC ENGINEERING.
Series 3.
MICROELECTRONICS"**

**Editorial Council
Chief Editor**

G.Ya. Krasnikov, Sc. D.,
Full Member of the RAS

The Members of Editorial Council

Aseev A. L., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Betelin V. B., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Bokarev V. P., Ph.D.,

Responsible Secretary

Bugaev A. S., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Bykov V. A., Sc. D.

Galiev G. B., Sc. D.

Gorbatsevich A. A., Sc. D.,

Corresponding Member of the RAS

Gornev E. S., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Deputy Chief Editor

Gribov B. G., Sc. D.,

Corresponding Member of the RAS

Zaitsev N. A., Sc. D.

Kim A. K., Ph.D.

Kritenko M. I., Ph.D.

Petrichkovich Ya. Ya., Sc. D.

Sigov A. S., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Stempkovskiy A. L., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Chaplygin Yu.A., Sc. D.,

Full Member of the RAS

Shelepin N. A., Sc. D.,

Deputy Chief Editor

Enns V.I., Ph.D.

Editorial Staff Address

📍 1-st Zapadniy pr-d 12, str. 1.,
Zelenograd, Moscow,
124460, Russian Federation

☎ +7 495 229-70-43

✉ journal_EEM-3@mikron.ru
www.niime.ru/

zhurnal-mikroelektronika

The journal is published since 1965

Founder

"Molecular Electronics Research
Institute" Stock Company

Editor's Column 4

Physical Phenomena

P.I. Vysikaylo

Nanooscillations in the profiles of relative dielectric permittabilities
in doped crystals 5–20

**V.I. Kolesnikov, V.B. Yakovlev, V.V. Bardushkin, M.V. Silibin,
A.P. Sychev**

On the possibility of forming a transistor effect in composite
materials 21–26

Development and Designing

A. A. Bakhtin, A. G. Timoshenko, M. A. Sokolov

Development and research of an energy efficient power amplifier
for NB-IoT and LoRaWAN 27–35

E.O. Belousov, D.V. Kochetkov, K.M. Molenkamp, A.V. Enns

Flash ADC nonlinearity correction method with averaging 36–44

Processes and Technology

V.Yu. Vasilyev

Atomic layer deposition of silicon dioxide thin films for micro-
and nanoelectronics. Part 1. Tasks, methodology for film deposition 45–53

V.Yu. Vasilyev

Atomic layer deposition of silicon dioxide thin films for micro- and
nanoelectronics. Part 2. Deposition with silanes, cyanates, chlorosilanes,
oxygen-contained precursors 54–64

Processing and Measuring Equipment

V.A. Nahnoiny

Analysis of modern magnetic field sensors based on the Hall Effect
and their promising designs 65–69

Mathematical Simulation

V.L. Evdokimov

Study of mechanisms for forming profile of silicon oxide layers deposited
from gas phase 70–76

The journal has included in the number of publications recommended
for publication of articles by applicants for academic degrees of candidate
and doctor of Sciences №1969 by the all-Russian attestation Commission (НАС)

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Перед вами очередной 176-й выпуск научно-технического издания «Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника».

Вот и подошло время подвести итоги 2019 года. Каким же был прошедший год? С одной стороны – очень напряженным, с другой – довольно плодотворным, эффективным и прорывным. От имени редакции я благодарю всех Вас – наших авторов и читателей, партнеров и друзей за интерес к изданию, поддержку и сотрудничество.

В данном номере сделан акцент на таких ключевых разделах, как «Физические явления», «Разработка и конструирование», «Процессы и технология», «Технологическое и измерительное оборудование», «Математическое моделирование».

Выпуск журнала представлен восемью оригинальными статьями, посвященными результатам актуальных научных исследований.

Номер открывается разделом «Физические явления», в котором рассматриваются самоформирующиеся наноразмерные структуры (стоячие ϵ -волны или ϵ -резонаторы) с квантовыми (волновыми) профилями относительной диэлектрической проницаемости – $\epsilon(r)$. Также в данном разделе представлена модель формирования транзисторного эффекта в композиционных материалах типа диэлектрическая матрица – проводящие включения.

Следующий раздел «Разработка и конструирование» представлен результатами проектирования и моделирования усилителя мощности в интегральном виде по технологии SiGe 130 нм. Кроме того, в данном разделе предложен метод коррекции нелинейности параллельного аналого-цифрового преобразователя с использованием усреднения.

В разделе «Процессы и технология» выполнен обзор информационных источников с глубиной



поиска 25 лет по результатам актуальных исследований процессов атомно-слоевого осаждения тонких пленок диоксида кремния, применяемого в микро- и нанoeлектронных технологиях.

В разделе «Технологическое и измерительное оборудование» рассмотрены современные и перспективные варианты конструкций датчиков Холла, среди которых: датчик Холла на гибкой подложке, вертикальные датчики Холла с изоляционной областью и полевой датчик Холла на КНИ.

В заключительном разделе «Математическое моделирование» представлены разработанные авторами аналитические модели формирования профиля слоев диоксида кремния, осаждаемых из газовой фазы на микроступеньке окислением моносилана и тетраэтоксисилана при различных давлениях с термической и плазменной активацией.

Редакция журнала поздравляет всех с наступившим 2020 годом, и мы надеемся, что он будет добрым, удачным, счастливым и плодотворным!

С уважением,
главный редактор журнала,
академик РАН,

Г.Я. Красников

НАНООСЦИЛЛЯЦИИ В ПРОФИЛЯХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

► Ф.И. Высикайло
МГОУ

Автором по опубликованным в литературе спектрам комбинационного рассеивания (КРС) в легированных кристаллах в области внедрения в кристаллическую решетку инородного атома открыты самоформирующиеся наноразмерные структуры (стоячие ϵ -волны или ϵ -резонаторы) с квантовыми (волновыми) профилями относительной диэлектрической проницаемости – $\epsilon(r)$. Разработана методика и по ней построены осциллирующие профили относительной диэлектрической проницаемости на нанометровом уровне от легирующего центра в химически легированном бором алмазе. Обсуждаются новые экспериментальные результаты, подтверждающие авторскую аналитическую модель стоячих экситонов большого радиуса, опирающуюся на кумулятивную квантовую механику, предложенную автором ранее.

NANOOSCILLATIONS IN THE PROFILES OF RELATIVE DIELECTRIC PERMITTABILITIES IN DOPED CRYSTALS

P.I. Vysikaylo
MGOU

Based on the Raman spectra (Raman spectra) in doped crystals published in the literature, the author has discovered self-forming nanoscale structures (standing ϵ waves or ϵ resonators) with quantum (wave) relative permittivity profiles $\epsilon(r)$ in the region of incorporation of a foreign atom into the crystal lattice. We have developed a technique and performed analytical calculations of the oscillating profiles of the relative dielectric constant at the nanometer level in a boron chemically doped diamond. New experimental results are discussed that confirm the analytical model of large-radius standing excitons proposed by the author earlier.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа представляет собой продолжение ряда работ автора, посвященных открытию **стоящих** экситонов большого радиуса [1–5]. Возбуждение таких экситонов (квазиатомов или квазимолекул и даже квазикристаллических решеток – сверхкристаллов большого радиуса в области легирования опорного кристалла инородными атомами, внедряющимися в кристаллическую решетку опорного кристалла) представляют значительный интерес как с точки зрения науки, так и с точки зрения применения химически легированных материалов в практике. При химическом (с внедрением

в кристаллическую решетку) легирования с изменением концентрации легирующей примеси существенно меняются физические свойства материалов: проводимость (от диэлектрика – до сверхпроводника [6]), люминесцентные и эмиссионные свойства, легированные алмазы меняют цвет и т.д.

Как показано в [1–5], в случае химического легирования (внедрения в кристаллическую структуру инородного атома), мы имеем дело с неоднородной структурой кристалла, и при локализации в неоднородностях энергии мы получаем возбужденную структуру, аналогичную возбужденному атому или возбужденной молекуле, описываемых классиче-

скими уравнениями Шредингера для водородоподобных атомов со всеми электронными спектрами, аналогичными атому водорода, т.е. соответствующих сериям: Лаймана, Бальмера, Пашена, Брэккета, Пфунда и др.

Для решения уравнения Шредингера в однородных диэлектриках ($\epsilon(r) = \text{const}$) Ванье и Моттом (ВМ) была предложена модель **бегущих** экситонов большого радиуса, см. [7; 8]. Однако, как показали все эксперименты по исследованию рамановских спектров или спектров комбинационного рассеивания (КРС) лазерного излучения на алмазах, легированных бором, при криогенных температурах образцов, модель свободных экситонов ВМ плохо описывала наблюдаемые в экспериментах электронные спектры экситонов большого радиуса. Так, нижний уровень экситона по аналитическим расчетам при относительной диэлектрической проницаемости алмаза $\epsilon = 5,7 r_n$ должен был иметь энергию 0,41 эВ, а в экспериментах наблюдался уровень 0,369 эВ с хорошей точностью до третьего знака, и это значение повторялось в ряде работ. Такое расхождение послужило основанием для предложения новых моделей и классификаций электронных уровней наблюдаемых спектров экситонов совершенно отличных от модели ВМ. Но, все появляющиеся новые экспериментально обнаруженные энергетические уровни экситонов не укладывались в эти новые модели, существенно отличающиеся от модели ВМ. В работах автора [1-5] была предложена существенная модификация модели Ванье-Матта. В модели Высикайло предложено учитывать колебательный (квантовый) характер изменения относительной диэлектрической проницаемости - $\epsilon(r)$ от расстояния - r до инородного атома, легирующего кристалл диэлектрика. Эта модель решила все проблемы аналитического описания возбужденных квазиатомов - водородоподобных экситонов больших размеров ~ 20 нм и позволила по экспериментальным спектрам КРС аналитически рассчитать в зависимости от расстояния до легирующего атома профиль относительной диэлектрической проницаемости алмаза, легированного атомами бора с точностью до третьего знака. Открытое в [1-5] локальное изменение относительной диэлектрической проницаемости от расстояния до легирующего атома приводит при криогенных температурах к пространственной локализации экситонов такого размера, так как собственный спектр экситона в этом случае зависит от локальных значений относительной диэлектрической проницаемости. Поэтому такой экситон локализуется в области легирующего атома

и является **стоячим** в легированном инородным атомом кристалле, а не свободным. Анализ и обработка электронных спектров, полученных в экспериментах, и обобщение модели **стоячих** экситонов, предложенной автором, позволили зарегистрировать под № ГСССД МЭ 256 - 2016 во Всероссийском научно - исследовательском институте метрологической службы ФГУП «ВНИИМС» (протокол НТС № 3 от 02 декабря 2016 г.) методику под названием: «Методика экспериментально - расчетного определения профиля и локальных значений относительной диэлектрической проницаемости акцепторно - легированных кристаллов по рамановским спектрам» [9].

Волновая структура, открытая в [1-5], строго зафиксирована в пространстве легируемого (инородным атомом) кристалла с большой относительной диэлектрической проницаемостью (больше 5) и, соответственно, существенно большими характерными размерами энергетических уровней ($r_n = r_B \cdot \epsilon(r) \cdot n^2$), чем у обычных атомов (\sim Боровского радиуса, $r_B = 0,0529$ нм). Это позволяет в будущем экспериментально исследовать такие наноструктуры и полученные результаты использовать для разработки математических моделей более сложных квантовых нанорезонаторов для электронов. Воспроизведем далее содержательную часть работ [1-5] и добавим в таблицу 1 новые экспериментальные результаты [6], подтверждающие возможность применения модели автора [1-5] для описания спектров **стоячих** экситонов большого радиуса, открытых автором на базе обширных экспериментальных данных по экспериментальному исследованию рамановских спектров. Отметим, что в [6] продолжают применять классификацию спектров, отличную от классификации, сформулированной Ванье и Моттом (на базе исследований атома водорода и водородоподобных структур). Авторы работы [6] спектры классифицируют от границы непрерывного спектра вниз и называют это Лаймановским спектром, при этом все остальные спектры, как очевидно, исчезают при такой классификации. Такая классификация, предложенная химиками, электронных уровней в аналитическом плане бесполезна для аналитических расчетов электронных уровней и определения профиля относительной диэлектрической проницаемости химически легированных диэлектриков в области легирующего атома и вносит определенный хаос в теоретическую физику легированных кристаллов. По этой причине и в этой работе приведем еще раз и уточним ряд соображений, изложенных ранее в работах [1-5],

обосновывающих сохранение классификации электронных уровней экситонов, введенной Ванье и Моттом по аналогии с классификацией спектров атома водорода и сохраненной в модифицированном виде в [1–5] для **стоячих** экситонов в неоднородных кристаллах, возмущенных легирующими атомами.

Химическое легирование диэлектриков с внедрением инородного атома в кристаллическую решетку приводит к волновому (квантовому) распространению возмущения относительной диэлектрической проницаемости по опорному кристаллу на десятки нанометров [1–5]. Осцилляции Фриделя – периодическое распределение электронной плотности в металлах, возникающее при экранировании заряженной примеси, известно давно и приводится в энциклопедиях «Физики и техники» [10]. Эффекты экранирования и осцилляции Фриделя в наноструктурах с квантовыми ямами были рассмотрены в [11]. **Фриделя колебание**, названное в честь французского физика Жака Фриделя, возникает из локализованных возмущений в металлической или полупроводниковой системе, вызванной дефектом в газе Ферми или Ферми жидкости. Колебания Фриделя представляют собой квантово-механический аналог экранирования электрического заряда заряженной частицы в пуле ионов противоположного знака. Согласно [1–5], внедрение инородного атома приводит к распространению возмущений в ферми-газе и, как следствие, к волновому возмущению относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(r)$ в опорном кристалле при экранировании иона в области легирующего атома. Согласно [1–5], это квантовое явление – наносцилляция относительной диэлектрической проницаемости в области химического легирования, и определяет отличие экспериментальных рамановских спектров от спектров модели Ванье–Мотта, где считается $\epsilon(r) = \text{const}$.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

В современном мире энергия вырабатывается преимущественно с помощью тепловых, атомных и гидроэлектростанций. Станции кумуляции солнечной энергии экологически чисты, но вносят малую долю в общую выработку энергии. Трудности, препятствующие созданию экологически чистых источников энергии, заключены в отсутствии технологий и понимания процессов кумуляции энергии возбуждения материальных частиц на нанометровом уровне. И это, несмотря на то, что во многих

лабораториях мира ведутся работы по созданию изделий на КТ и квантовых линиях (КЛ), имеющих нанометровые размеры.

Кроме простого нанесения нанометрового рисунка на поверхность полупроводника и травления для создания нанометровых КТ, в которых характерные размеры КТ определяются изначально и их спектры не меняются в зависимости от интенсивности их облучения, можно использовать естественное свойство материала образовывать маленькие островки в процессе роста, к которым будут конденсироваться экситоны. Такие островки могут, например, самопроизвольно образоваться на поверхности растущего кристаллического слоя. Более сложным примером самоформирования профилированных на нанометровых размерах стратифицированных структур в кристаллах могут служить описанные в данной работе потенциальные (стоячие) $\epsilon(r)$ -волны (с профилями $\epsilon(r)$ – относительной диэлектрической проницаемости возмущенного кристалла), возникающие в легированных кристаллах в области примесных центров. Как установлено в данной работе, характерные размеры квантово-механического изменения относительной диэлектрической проницаемости в стоячих $\epsilon(r)$ -волнах – r_V имеют размеры близкие к размерам свободного экситона Ванье–Мотта (для которых в модели Ванье–Мотта считается, что относительная диэлектрическая проницаемость кристалла $\epsilon_k \equiv \text{const}$). Локализованные профилем $\epsilon(r)$ стоячие экситоны большого радиуса при этом могут менять характерный размер в зависимости от интенсивности облучения кристалла электромагнитными волнами.

ЭКСИТОНЫ ФРЕНКЕЛЯ И ВАНЬЕ–МОТТА

Представление об экситоне введено в 1931 г. Я.И. Френкелем для объяснения отсутствия фотопроводимости некоторых кристаллов: при поглощении света поглощенная энергия расходуется не на создание носителей заряда, а на образование экситона – энергетического возбуждения, которое распространяется по невозмущенному кристаллу в виде уединенной волны энергии. Этим Френкель теоретически обосновал возможность перехода одного из атомов (или молекул) кристалла в возбужденное состояние и последовательную передачу этого локализованного в атоме возбуждения от одного атома в кристалле к другому, т.е. перенос квантового возбуждения на макроскопические расстояния. Экситон (От лат. *excito* – возбуждаю) – квазичастица, соответствующая электронному возбуждению

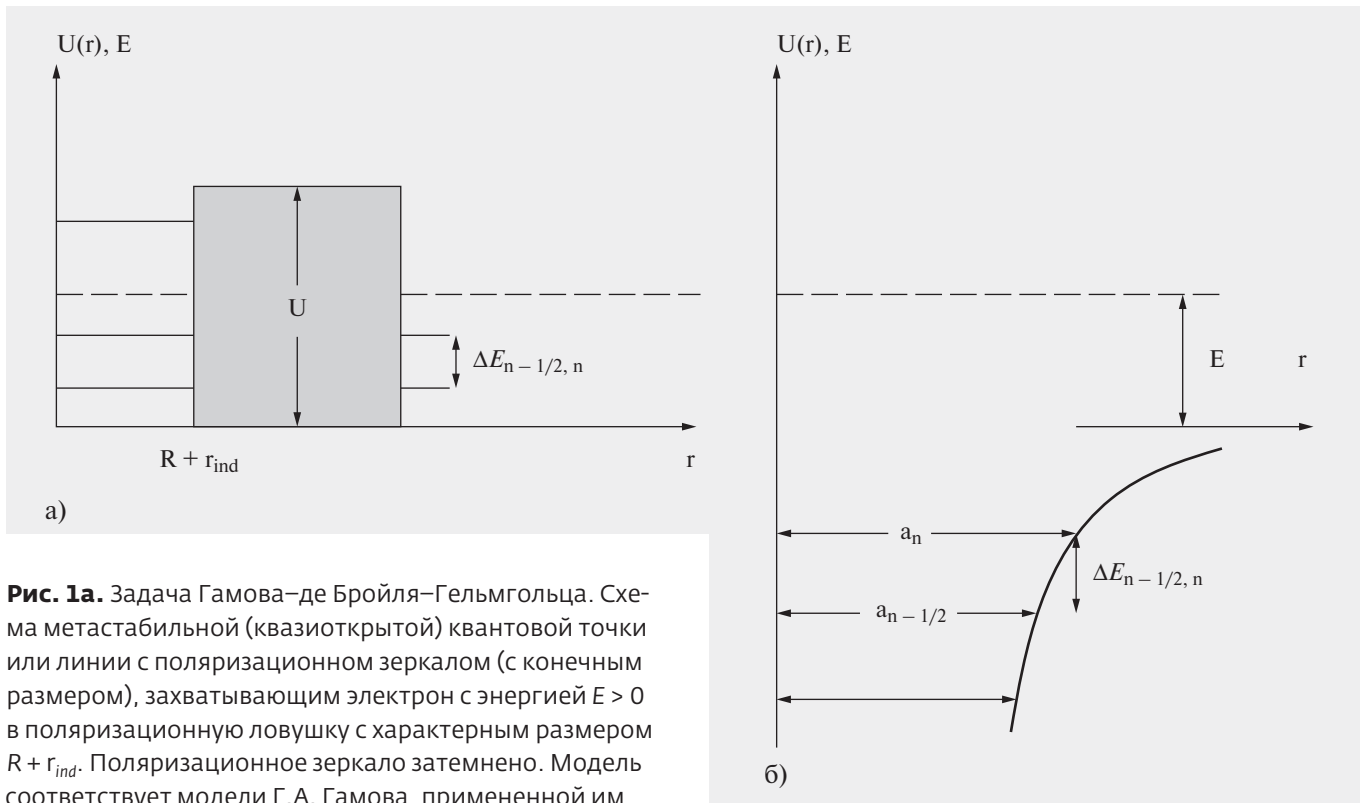


Рис. 1а. Задача Гамова–де Бройля–Гельмгольца. Схема метастабильной (квазираскрытой) квантовой точки или линии с поляризационным зеркалом (с конечным размером), захватывающим электрон с энергией $E > 0$ в поляризационную ловушку с характерным размером $R + r_{ind}$. Поляризационное зеркало затемнено. Модель соответствует модели Г.А. Гамова, примененной им впервые для моделирования α -распада атомных ядер. $\Delta E_{n-1/2, n}$ – энергия расщепления уровней с главным квантовым числом n .

б. Задача де Бройля–Бора–Гельмгольца. Схема стабильной (закрытой) квантовой точки с окружающим ее бесконечным потенциальным кулоновским барьером для частиц с полной энергией меньше нуля. Для описания энергетического спектра квантовой точки применяется модель водородоподобного атома с «радиусом орбиты» – a_n и $a_{n-1/2}$ – характерные радиусы квантового резонатора с кулоновским потенциалом для квантовых частиц с главным квантовым числом n и энергиями E_n (с асимметричной ψ_n) и $E_{n-1/2}$ (с симметричной $\psi_{n-1/2}$), соответственно. $\Delta E_{n-1/2, n}$ – энергия расщепления уровней с главным квантовым числом n .

в кристалле диэлектрика или полупроводника, мигрирующему по кристаллу в виде локализованной (сфокусированной) кулоновским потенциалом волны энергии, но не связанному с переносом электрического заряда и массы (в виде частиц). Понятие экситон близко к понятию уединенной волны или солитона. При поглощении достаточной энергии формируются разнесенные в пространстве электроны и дырки. Они на любых расстояниях испытывают кулоновское взаимодействие. Это взаимодействие приводит к тому, что электроны и дырки следует рассматривать в координатном пространстве

как связанную электронно-дырочную пару – экситон. В этом случае экситон – это квазичастица, возникающая при бестоковых возбуждениях в полупроводниках. В зависимости от характера связи в литературе [7; 8] отмечают два типа экситонов, локализующихся в потенциальных ямах (рис. 1б). Первый тип – свободные экситоны большого радиуса – экситоны Ванье–Мотта (ВМ), характерные размеры которых достигают десятков и сотен межатомных расстояний. Второй тип – связанные экситоны малого радиуса – экситоны Френкеля (Ф), размеры которых не превышают в кристалле одного межатомного расстояния [7; 8].

СВОБОДНЫЕ ЭКСИТОНЫ ВАНЬЕ–МОТТА

В 1937–38 гг. Дж. Ванье (G. Wannier) и Н. Мотт (N. Mott) ввели представление об экситоне как о перемещающихся по кристаллу связанных состояниях электрона и дырки, которые могут находиться на различных узлах кристаллической решетки (перемещающийся экситон большого радиуса). Обычно экситон Френкеля представляют [7] как предельный случай, когда связанные электрон и дырка сидят на одном и том же узле (экситон малого радиуса). Экситон ВМ чаще всего наблюдается в полупроводниках и диэлектриках с $\epsilon_k > 1$.

Экситон Ванье–Мотта–де Бройля–Бора представляет собой водородоподобное связанное состояние электрона и дырки. Модель Ванье–Мотта учитывает, что эффективные массы электрона m_e и дырки m_h отличаются от массы свободного электрона m_0 , и что энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки в кристалле ослаблена в ϵ_k^2 раз наличием постоянной по кристаллу относительной диэлектрической проницаемости среды – ϵ_k . При этом характерные размеры радиуса взаимодействия возрастают в ϵ_k раз. Энергия связи экситона (полная энергия электрона в экситоне, рис. 1б) выражается в этой модели так же, как и для атома водорода, и имеет вид [7]:

$$E_n = -\frac{m_r e^4}{8(\epsilon_k \epsilon_0 \hbar)^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (1)$$

где $m_r = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса системы (электрона и дырки) в кубическом кристалле; ϵ_k – постоянная диэлектрическая проницаемость рассматриваемого кристалла; n – главное квантовое число экситона.

При $n = 1$ получаем энергию связи для основного состояния экситона ВМ. Для состояния с главным квантовым числом n , в соответствии с атомной моделью Бора, определяется эффективный радиус экситона $r_a(n)$ как эффективное расстояние между электроном в связанном состоянии с главным квантовым числом – n и дыркой [8] (рис. 1б):

$$r_a = \frac{m_0}{m_r} n^2 \epsilon a_0. \quad (2)$$

Полная энергия свободного экситона ВМ состоит из суммы его кинетической энергии $\frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}$, определяемой движением центра масс, и потенциальной энергии E_n [7; 8]:

$$E(k) = +E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)} = -\frac{m_r e^4}{8(\epsilon_k \epsilon_0 \hbar)^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}, \quad (3)$$

где k – волновой вектор экситона как целой частицы; a_0 – радиус невозбужденного атома Бора (водорода).

Каждая из зависимостей $E(k)$ с заданным n образует экситонную зону. Формулы (1)–(3) следует рассматривать для бегущих экситонов как оценочные, т.к. они не учитывают таких факторов, как, например, влияние сложной зонной структуры

кристалла, взаимодействие электронов и дырок с фононами и т.д. Для полупроводников типа Ge и Si и групп A^{III}V, A^{II}V типичны значения $m_r = 0,1 \cdot m_e$, $\epsilon_k \sim 10$, что приводит к значениям $E_n \sim 10^{-2}$ эВ, $a_r \sim 10^{-8}$ м. Энергии связи экситона в полупроводниках много меньше характерных атомных энергий, а их радиусы много больше межатомных расстояний в кристалле. Большие значения a_r означают, что экситон ВМ по существу есть макроскопическое энергетическое образование в кристалле, и глобальная структура кристалла лишь определяет параметры ϵ_k и m_r . Поэтому экситон Ванье–Мотта в кристалле рассматривают как квазиатом, движущийся в вакууме с постоянной относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_k = \text{const} > 1$ [8]. Искажение структуры кристалла присутствием экситона или даже большого числа экситонов в модели ВМ считается пренебрежимо мало [7]. Водородоподобная структура энергетического спектра экситона Ванье–Мота $E_n \sim E_1/n^2$ впервые наблюдалась Е.Ф. Гроссом в 1952 г. в кристаллах Cu_2O при температуре жидкого азота, когда удалось наблюдать девять линий водородоподобной экситонной серии (исключая уровень с главным квантовым числом $n = 1$) [8].

4. СВЯЗАННЫЕ ЭКСИТОНЫ ФРЕНКЕЛЯ

При определенных условиях электрон и дырка в кристаллах могут образовывать не только экситон, свободно перемещающийся по кристаллу и называемый свободным (экситон ВМ), но и локализованный на дефекте экситон малого радиуса, являющийся связанным (экситон Ф). В большинстве случаев связанные экситоны образуются на нейтральных центрах, хотя в определенных условиях, возможно, их образование и на заряженных дефектах. С высокой вероятностью связанные экситоны образуются на *изоэлектронных* ловушках. Изоэлектронной примесью называется атом такого элемента, который находится в одной группе периодической таблицы с замещаемым атомом. Однако не любая изоэлектронная примесь способна связать (локализовать) экситон. Изоэлектронные примеси замещения образуют связанные экситоны тогда, когда примесный и замещаемый атомы существенно отличаются как по электроотрицательности, так и по ковалентным радиусам. Примесный атом искажает потенциальную энергию электрона в решетке, образуя при этом глубокую потенциальную яму, считается, не превышающую в размере межатомное расстояние [8] (рис. 1б). В эту потенциальную яму вблизи изоэлектронной примеси захватыва-

ется электрон или дырка. После того как носитель одного знака (например, электрон) будет захвачен – локализован, изоэлектронный центр приобретает заряд и затем довольно легко захватывает носитель противоположного знака (в этом случае – дырку). Следовательно, образуется связанная электронно-дырочная пара в виде экситона, локализованного в пространстве. Энергетический уровень основного состояния экситона Френкеля, считается в [8], находится ниже аналогичного уровня экситона ВМ, т.е. энергия диссоциации E_{ex} для связанного экситона больше, чем для свободного экситона Ванье–Мотта. Для некоторых материалов энергия диссоциации может составлять доли электрон вольт. Поэтому экситон Френкеля более стабилен при комнатной температуре по сравнению с экситоном большого радиуса. Спектр излучательной рекомбинации связанных экситонов более узкий, чем спектр свободных экситонов, т.к. связанный экситон локализован в пространстве и его кинетическая энергия невелика по сравнению с таковой у свободного экситона большого радиуса [8]. Автор считает, в отличие от исследователей [8], что экситоны типа Френкеля и Ванье–Мотта могут быть как связанными, так и свободными в плане перемещения по кристаллу.

СТОЯЧИЕ Е-ВОЛНЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ КУМУЛЯТИВНО-ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ – СТОЯЧИЕ ЭКСИТОНЫ

Автором описан новый способ самофокусировки энергии как свободных экситонов, так и электромагнитного излучения в стоячих ϵ -волнах с переменной относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(r)$ в области примеси в легированных кристаллах. Размеры стоячих ϵ -волн, фокусирующих энергию возбуждения кристалла, близки к размерам свободных экситонов ВМ. Стоячие квантовые (стратифицированные или волновые) нанометровые структуры возникают в идеальных кристаллах при их легировании атомами или молекулами, существенно возмущающими кристаллическую решетку в области внедрения таких атомов или молекул. Из общих соображений, в рамках классической квантовой механики (волновой механики), понятно, что при внедрении инородного атома примеси в идеальную кристаллическую решетку, любого кристалла с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ , из этой области расходится волна возмущения (изменения, например, ϵ) локальных свойств кристаллической решетки. При этом сам

кристалл, как часть целого, будет (например, согласно принципу Ле-Шателье–Брауна) стремиться уменьшить это возмущение обратной сходящейся волной (условие Зоммерфельда). В результате протяженного взаимодействия в кристалле сходящейся к внедренному атому или молекуле волны (с ψ^* -функцией) и волны расходящейся (диссипирующей с ψ -функцией) происходит формирование стоячей волны (потенциальной стратифицированной кумулятивно-диссипативной квантовой твердотельной системы с $\psi^*\psi = |\psi|^2$) и, следовательно, в частности, происходит волновое изменение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(r)$ легированного кристалла в области внедрения инородного атома. Так формируются кумулятивно-диссипативные волновые (квантовые) стационарные потенциальные профилированные поляризаационные $\epsilon(r)$ -структуры в легированных кристаллах. Эти стоячие ϵ -волны, возникающие в кристалле при допировании атомами или молекулами примеси, согласно гипотезе де Бройля, аналогичны волнам на воде при бросании камня в ведро с водой (рис. 2). Только в кристалле при внедрении легирующей примеси в кристаллическую решетку квантовые волны застывают, и их описание следует проводить с учетом изменяющегося в пространстве $\epsilon(r)$. При $\epsilon \gg 1$ размеры квантовых структур в легированных кристаллах в $\sim \epsilon(r)n^2$ раз превосходят размеры невозбужденных атомов $a_r \sim a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Такое грубое представление требует дальнейшей детализации и сравнения с экспериментальными наблюдениями, но для аналитических расчетов резонансных спектров КТ – стоячих экситонов, локализующихся на возмущениях $\epsilon(r)$, обусловленных внедрением инородных атомов в кристаллическую решетку, является достаточным для идентификации спектральных линий комбинационного рассеивания.

Явление осцилляции относительной диэлектрической проницаемости связано с осцилляциями электронной плотности в области внедрения инородного атома. В металлах это явление называется осцилляциями Фриделя [10]. В этом случае электроны, экранирующие примесный заряд, образуют вокруг дефектного центра гало с чередующимися областями сгущения и разрежения плотности [11].

Профилированные внедрением инородных атомов в кристаллическую решетку потенциальные наноструктуры, открытые автором в [1–5], выступают топологическими центрами кумуляции энергии электромагнитных волн, что и приводит к воз-

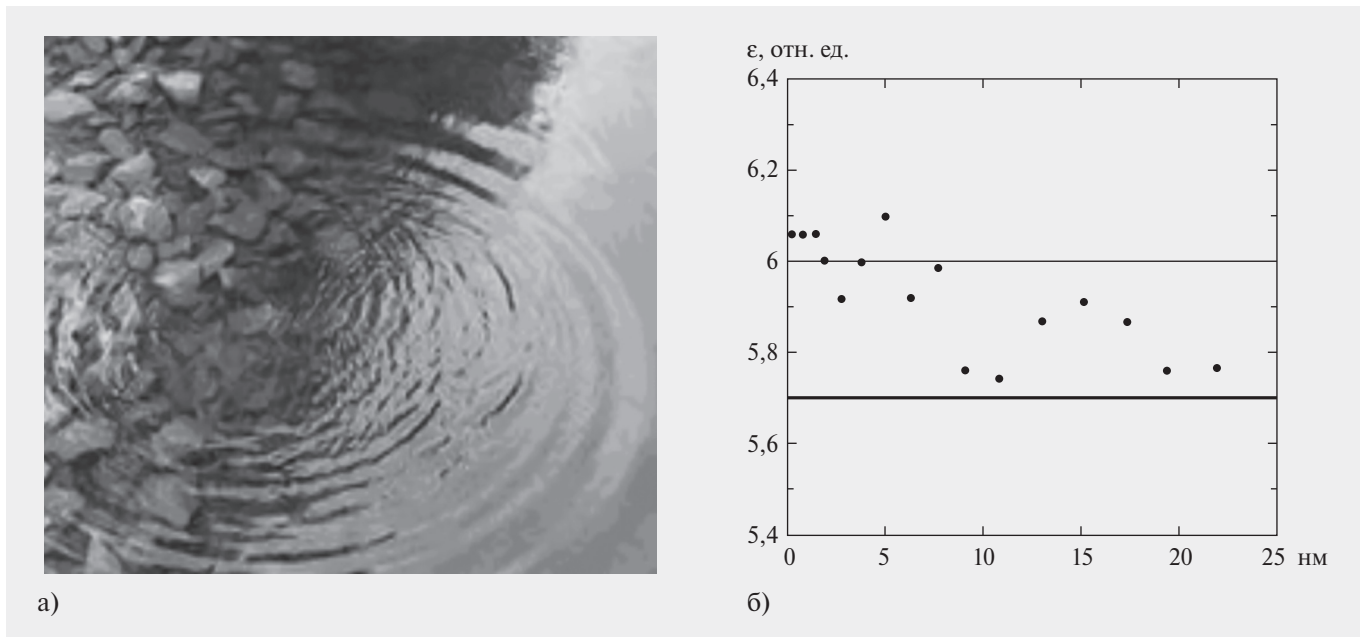


Рис. 2. Волны а) – на воде, согласно гипотезе де Бройля, аналогичны б) – волнам $\epsilon(r)$ в легированном алмазе в области внедрения в решетку атома бора (см. табл. 1).

буждению и локализации в этих центрах экситонов Френкеля и свободных экситонов ВМ. После захвата экситона ВМ или экситонов Френкеля, в стоячей ϵ -волне, профилем $\epsilon(r)$ формируется стоячий экситон (локализованное энергетическое возмущение кристалла с характерными размерами $\sim a_0 \epsilon(r) n^2$). Автор по экспериментально измеренным спектрам комбинационного рассеивания (КРС) на стоячих экситонах большого радиуса определил формирующие экситон профили $\epsilon(r)$ в области инородного легирующего атома. Колебательные профили $\epsilon(r)$ (рис. 2б) возникают в области примесных центров в легированных кристаллах. На базе анализа обширных экспериментов автором установлено, что примесные атомы, внедряясь в кристаллическую решетку, формируют протяженный (~ 20 нм) сложный колебательный профиль относительной диэлектрической проницаемости – $\epsilon(r)$ в опорном кристалле. Этот протяженный профиль с повышенными значениями $\epsilon(r)$ в центре КТ (табл. 1 и рис. 2б) с больших объемов кумулирует любую энергию возбуждения кристалла к центру такой КТ, т.е. фокусирует ранее свободные экситоны, электромагнитные волны и др. возбуждения, делая их связанными в области внедрения примеси. **Происходит этот захват из-за больших значений $\epsilon(r)$ в стоячей ϵ -волне (рис. 2б), чем в невозмущенной области кристалла с $\epsilon_k = \text{const}$.** По этой причине такие КТ захватывают свободные

экситоны и затем излучают собственный дискретный спектр электромагнитных волн. Так, в области внедрения примеси в решетку, возникают, усиливаются и исчезают через резонансное излучение электромагнитных волн стоячие экситоны с характерными размерами, близкими к размерам свободных экситонов Ванье-Мотта.

Кумулятивно-диссипативные структуры (КДС) – такие КТ с профилированным значением $\epsilon(r) > \epsilon_k$ и с локализованными экситонами и др. энергетическими возмущениями, являются частным случаем КДС [18]. Они отличаются по свойствам и своей архитектуре от диффузионных диссипативных структур Тьюринга [19; 20]. Связано это с тем, что в КДС присутствуют не только процессы диссипации (диффузия, излучение и др.), но и процессы кумуляции (дрейф и др.). В потенциальных зародышах – стоячих $\epsilon(r)$ -волнах, открытых автором, при облучении легированного кристалла электромагнитным излучением из-за кумуляции энергии формируются и растут КДС (растет главное число n). При перекрытии электронных оболочек таких КДС с $n > 1$ формируются стоячие наномолекулы и далее мерцающие кристаллы (сверхрешетки) металлического (водородного) типа с характерными размерами сверхрешетки более 10 нм ($\approx 2\epsilon a_0 n^2$). Представляют интерес исследования электромагнитных и иных свойств мерцающих кристаллов водородо-подобного типа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И КЛАССИФИКАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

В теории сферически и цилиндрически симметричных КТ, КЛ и формируемых из них мерцающих кристаллов (сверхрешеток) имеется ряд важных вопросов, на которые необходимо ответить для развития квантовой механики и дальнейшего эффективного применения ее в практике для правильного описания наблюдаемых в экспериментах «загадочных» спектральных линий или «загадочных» резонансных сечений захватов электронов в КТ или КЛ. Эти вопросы далее, в частности, автором сформулированы в виде парадоксов. Основным парадоксом, по мнению автора, является следующий факт. При плоскостной симметрии в квантовых резонаторах классической квантовой механикой разрешается **полный** спектр собственных резонансных энергий и ψ -функций, как для асимметричных относительно центра резонатора \sin -волн ($\psi_n(0) = 0$ в центре резонатора), так и для симметричных относительно центра резонатора \cos -волн (в акустике и музыке – основного тона), у которых $\psi_{n-1/2}$ -функции в случае плоскостной симметрии резонаторов ограничено кумулируют к центру квантового резонатора ($\psi_{n-1/2}(0) \sim \cos(0) \sim 1$ в центре). Для случаев сферической и цилиндрической симметрии квантовых резонаторов весь энергетический спектр симметричных \cos -волн (с резонансной энергией уровней $E_{n-1/2} \sim \pm(n-1/2)^{\pm 2}$) выбрасывается из-за требования ограниченности ψ -функций [21, с. 209]. Автор утверждает, что во многих экспериментах с экситонами наблюдаются состояния с ошибочно запрещенными Дираком резонансными симметричными ($\psi_{n-1/2}$) \cos -волнами и соответствующие им, запрещенные Дираком, энергетические переходы, расщепление уровней с главным квантовым числом n , с симметричными $\psi_{n-1/2}$ и асимметричными ψ_n относительно центра резонатора ψ -функциями и соответствующие таким, запрещенным Дираком, переходам спектры электромагнитного излучения (с $\Delta E_{n, n-1/2}$). Эти наблюдения связать со структурами резонаторов с плоскостной симметрией невозможно, т.к. в этих экспериментах явно участвуют структуры со сферической симметрией. Решение таких парадоксов, обусловленных неограниченной кумуляцией $\psi_{n-1/2}$ в центре полого сферически или цилиндрически симметричного квантового резонатора, в квантовой механике проведено автором в [12–17]. Именно идеальная сферическая форма C_{60} позволила решения парадоксов обосно-

вать не только аналитически, но и впервые провести сравнения аналитических расчетов с имеющимися экспериментальными исследованиями формирования отрицательно заряженных метастабильных (открытых) КТ на базе молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} [12–17]. В данной работе спектры с $E_{n-1/2}$ используются для определения профиля $\epsilon(r)$ в наноразмерных КДС в легированных кристаллах, возникающих с профилем $\epsilon(r)$ вблизи атома примеси и описания (с точностью до третьего знака) экспериментальных спектральных линий комбинационного рассеивания (КРС) стабильными (закрытыми) водородоподобными КТ (стоячими экситонами, формирующими возбужденный мерцающий кристалл в опорном кристалле), и тем для очередного экспериментального подтверждения правомерности кумулятивной квантовой механики, предложенной в [12–17]. В легированных кристаллах, как считает автор, КРС формируются рассеиванием лазерного излучения стоячими экситонами, открытыми автором. Внутри опорного кристалла стоячие экситоны при перекрытии их электронных оболочек формируют свой возбужденный нанокристалл водородоподобного типа с главным квантовым числом КТ с $n > 1$. Как доказывает автор, в КРС фиксируются переходы между состояниями с различными n и переходы из состояний с асимметричной ψ_n в состояния с симметричной $\psi_{n-1/2}$ с одним и тем же главным квантовым числом n . Этим переходам соответствует расщепление энергетических уровней с одним и тем же главным квантовым числом [15–17] $\Delta E_{n-1/2, n} \sim |(n-1/2)^{\pm 2} - n^{\pm 2}|$.

КЛАССИФИКАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК. РАЗМЕРЫ КОНСТРУКЦИИ И СИММЕТРИИ СТАБИЛЬНЫХ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Считается, что в КТ движение электрона ограничено в трех направлениях, и энергетический спектр полностью дискретный, как в поляризованном ящике Гамова (рис. 1а) или в макроатоме (рис. 1б). Так как поляризованный ящик ограничен конечным потенциалом, то, согласно квантовой механике, электрон может проникать через потенциальный барьер. Такая квантовая точка называется метастабильной или открытой КТ [15–17]. В КТ с профилем кулоновского потенциала как в атоме (рис. 1б), проникновение электрона сквозь бесконечный кулоновский потенциал невозможно. Такие КТ называют закрытыми или стабильными КТ [15–17]. Поэтому эти КТ называют еще

искусственными (макро) атомами, хотя каждая КТ состоит из тысяч или даже сотен тысяч атомов. Размеры КТ порядка нескольких нанометров. Подобно атому КТ может содержать один или несколько свободных электронов и соответствующее количество положительных ионов – дырок. Если один электрон, то это как бы искусственный макроатом водорода, если два – макроатом гелия и т.д. Однако, в отличие от сферически симметричных атомов с ангстремными размерами (Å), теория для КТ опирается в основном на модель с прямоугольными наноразмерными положительно заряженными ящиками (с плоскостной симметрией, $k = 0$) (рис. 1а) [22]. Как отмечалось ранее [1–5], в теории сферически (КТ, $k = 1$) и цилиндрически (КЛ, $k = 0, 5$) симметричных квантовых резонаторов для волн де Бройля электронов есть ряд проблем требующих решений.

Квантовая точка – фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости, должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты. Это достигается, если кинетическая энергия электрона $E_n \sim \hbar^2/2md^2$ (d – характерный размер точки; m – эффективная масса электрона на КТ, $\hbar = 2\pi\hbar$ – постоянная Планка), обусловленная неопределенностью его импульса, будет заметна больше всех других энергетических масштабов: в первую очередь больше температуры, выраженной в энергетических единицах.

Квантовой точкой может служить любой достаточно маленький кусочек металла или полупроводника. Исторически первыми КТ в применении, вероятно, были микрокристаллы селенида кадмия CdSe. Электрон в таком микрокристалле чувствует себя как электрон в трехмерной потенциальной яме, он имеет много стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними $\sim \hbar^2/2md^2$ (точное выражение для уровней энергии зависит от размера КТ). Аналогично переходу между уровнями энергии атома, при переходе между энергетическими уровнями квантовой точки может излучаться фотон или меняться спектр падающего излучения (КРС). Можно также забросить электрон на высокий энергетический уровень, а излучение получить от перехода между более низколежащими уровнями (люминесценция). При этом, в отличие от настоящих атомов, частотами переходов легко управлять, меняя размеры кристалла или используя кристаллы с различными относительными диэлектрическими проницаемо-

стями ϵ_r . Собственно, наблюдение люминесценции кристаллов селенида кадмия с частотой люминесценции, определяемой размером кристалла, и послужило первым наблюдением КТ.

В кристаллах, допированных примесью, внедряющейся в кристаллические решетки, можно концентрацией примеси управлять их спектральными, прочностными и электрическими свойствами. Как показывается в данной работе, в кристаллах алмаза, допированных, например, бором, при облучении электромагнитным излучением формируются мерцающие кристаллы на КТ (стоячих экситонах большого радиуса) как с ограниченной кумуляцией (локализацией) ψ_n -функций, так и с неограниченной кумуляцией собственных $\psi_{n-1/2}$ -функций электронов к центру сферически симметричной полый КТ.

ТИПЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПО СПОСОБУ ИХ СОЗДАНИЯ. БИКРИСТАЛЛЫ С ТВЕРДОТЕЛЬНЫМИ МЕРЦАЮЩИМИ КРИСТАЛЛАМИ, ФОРМИРУЕМЫМИ СТОЯЧИМИ ЭКСИТОНАМИ БОЛЬШОГО РАДИУСА

Различают четыре типа КТ точек (по способу их создания):

- коллоидные КТ;
- метастабильные внедренные поляризационные отрицательно заряженные КТ (на базе фуллеренов и других полых молекул и КЛ на базе нанотрубок, захвативших электроны) [12–17];
- эпитаксиальные КТ формируются с помощью масок или внедрением примесей, замещающих атомы в кристаллической решетке (например, бор замещает углерод в алмазе);
- обусловленные локальным разрушением кристаллических решеток пучками высокоэнергетических частиц или электромагнитных волн.

Квантовые точки, связанные с подложкой, могут использоваться, например, в перспективных приложениях наноэлектроники. Метастабильные отрицательно заряженные КТ [12–17] можно получить в результате дробления кристаллов фуллерита с нанокристаллами полупроводников или металлов в мельницах, как это делалось, например, в работе [13].

В данной работе особое внимание уделим КТ, полученным в кристаллах (например, алмазе) при малых концентрациях допирования примесями (например, бором) существенно меняющими цвет и электрические свойства таких кристаллов при их облучении электромагнитным излучением.

Внедрение малой примеси в кристаллическую решетку (при эпитаксии), как доказывает автором, приводит к формированию в легируемых кристаллах волновой структуры с меняющимся профилем относительной диэлектрической проницаемости на размерах порядка 1–20 нм от внедренного в кристаллическую решетку инородного атома легирующей примеси. Такое профилирование $\epsilon(r)$ приводит к кумуляции энергии (экситонов и др.) к примесному центру и формированию стоячего экситона большого радиуса – КТ с радиусами [8]:

$$a_n = \frac{(4\pi\epsilon\epsilon_0)\hbar^2 n^2}{Zm_0 e^2} = a_0 \cdot \epsilon(r) \cdot n^2 / Z = 0,529 \cdot \epsilon(r) \cdot n^2 / Z, \text{ \AA} \quad (4)$$

и с энергетическим спектром (по модели атома водорода; a_0 – радиус атома водорода; n – главное квантовое число) для классических асимметричных относительно центра полого квантового резонатора (sin-) волн с ψ_n [7; 8]:

$$E_n = \frac{m_0 V^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon(r)\epsilon_0)^2} \frac{m_0 e^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (5)$$

и с дополнительным спектром, если возможны резонансы с симметричными, относительно центра полого квантового резонатора, собственными $\psi_{n-1/2}$ -функциями (cos-волны) [1-5; 12-17]:

$$E_{n-1/2} = \frac{m_0 V^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon(r)\epsilon_0)^2} \frac{m_0 e^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{(n-1/2)^2} \quad (6)$$

и с соответствующими размерами (стоячих экситонов большого радиуса):

$$a_{n-1/2} = \frac{(4\pi\epsilon\epsilon_0)\hbar^2 (n-1/2)^2}{Zm_0 e^2} = a_0 \cdot \epsilon \cdot (n-1/2)^2 / Z = 0,529\epsilon(r) \cdot (n-1/2)^2 / Z, \text{ \AA} \quad (7)$$

Такие (6), (7) стоячие симметричные с $\psi_{n-1/2}$ -функциями (cos-) волны возможны в случае полых резонаторов типа фуллеренов [1-5; 12-17]. Если для состояний с асимметричными ψ_n -функциями описание опирается на удвоенное главное квантовое число n [23; 24], то для состояний

с симметричными относительно центра квантового резонатора $\psi_{n-1/2}$ -функциями (в частности cos-волны) описание аналогично проводится для $2n-1$ (или $2(n-1/2)$) [1-5; 15; 16].

Отличие стоячих экситонов большого радиуса (4)–(7) от модели свободных экситонов Ванье–Мотта (1)–(3) существенно и заключается в следующем. Так как атом примеси внедрен в кристаллическую решетку, и он профилем $\epsilon(r)$ (который аналогичен профилю волн в воде, рис. 2) локализует дырку (рис. 3 и 4), то можно считать массу дырки в такой водородоподобной локализованной структуре бесконечной. Эффективная масса электрона, локализованного кулоновским потенциалом дырки, будет соответствовать классической массе электрона в атоме водорода – m_e . Эффективная относительная диэлектрическая проницаемость ϵ в стоячем экситоне большого радиуса, т.е. в (4)–(7) считается функцией от расстояния – r до центра КТ, а в модели Ванье–Мотта $\epsilon \equiv \text{const}$. Профиль $\epsilon(r)$ в авторской модели стоячего экситона рассчитывается по экспериментальным КРС (как считает автор, КРС возникают благодаря рассеиванию лазерного излучения на стоячих экситонах большого радиуса) E_n и $E_{n-1/2}$ водородоподобных КТ, приведенным в литературных

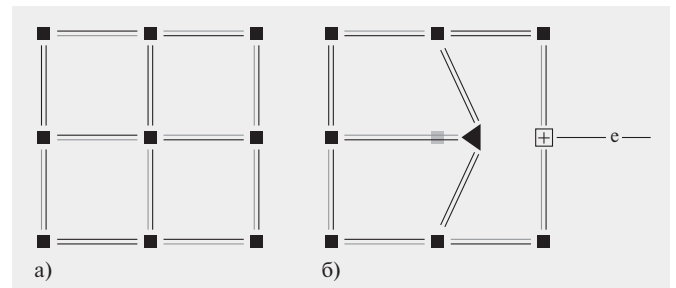


Рис. 3. Геометрическая 2D-схема формирования квантовой точки (обобществленного всем объемом нанокристалла электрона – е): а) идеальная кристаллическая решетка элемента из IV группы периодической системы Д.И. Менделеева; б) геометрическая 2D-схема модификации идеальной кристаллической решетки в кристаллическую решетку (треугольник). Атом примеси замещает атом в исходной (идеальной) кристаллической решетке. е – обобществляемый объемом квантовой точки электрон. + – дырка (положительный ион), формируемая в области одного из атомов (квадратик) элементов из IV группы периодической системы и 2D-смещения ядра атома примеси, внедряемой кристаллической решетки. Серый квадратик – узел идеальной решетки, к которому кумулирует обобществленный электрон.

источниках [6; 25–29] (табл. 1), и одновременно верифицируется спектрами $\Delta E_{n-1/2, n}$ и спектрами ге-лиоподобных экситонов с $Z = 2$ и с $Z = 3$ (табл. 1).

Синергизм (совместное действие) обработки данных заключается в одновременном согласовании всех значений матрицы 17×7 (табл. 1): имеющих экспериментальных наблюдений [6; 25–29] с известными автору теоретическими представлениями, изложенными в [1–5; 7; 8; 12–17; 21–24] по собственным энергетическим спектрам водородо-подобных стоячих экситонов большого радиуса.

В таблице 1, согласно модели стоячих экситонов, сформулированной Высикайло в [1–5] наблюдаются собственные электронные уровни экситона с симметричными электронными волновыми функциями (с $\psi_{n-1/2}$ -функциями), неограниченно кумулирующими к центру кулоновского квантового резонатора. Согласно кумулятивной квантовой механике [1–5; 15; 16], такие спектры у экситона возможны, если внедренный в кристаллическую решетку атом бора смещен в сторону от узла идеального кристалла (рис. 3, 4). Обоснуем появление этих спектров у стоячих экситонов большого радиуса. Действительно, трехвалентный атом бора в кристаллической решетке четырехвалентного углерода, согласно численным расчетам, имеет характерные размеры ковалентных связей С–В больше на 0,005 нм характерных размеров ковалентных связей атомов С–С – 0,154 нм, наблюдающихся в идеальной опорной нелегированной кристаллической решетке алмаза. Считается, что легирование алмаза бором приводит к симметричному расширению области возле атома бора на эти 0,005 нм. Как мы видим, согласно КРС и модели Высикайло, это приводит к увеличению относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(r)$ в области атома бора (см. таблицу 1 и рис. 2б) на 7%. В экситоне в легированном алмазе, как известно, ионизируется не атом бора, находящийся в кристаллической решетке алмаза, а один из атомов углерода вокруг атома бора (рис. 3б). При этом положительный ион углерода (уход одного из электронов атома углерода) явно асимметрично воздействует кулоновской силой на атом бора (рис. 3б). Это проявляется в смещении атома бора из узла кристаллической решетки в сторону иона и формировании полого иона из-за быстрого (прыжкового) перемещения положительного заряда вокруг атома бора [1–5] (рис. 3б). Так возникает из-за асимметрии положительная полая дырка с $Z = 1$ (рис. 4). При ионизации второго атома углерода возле атома бора возникает стоячий экситон водородоподобного типа с полным энергетическим

спектром и с $Z = 2$. При ионизации самого атома бора возможны экситоны более сложного типа.

При этом электрон, формирующий КТ (стоячий экситон большого радиуса) с радиусом $a_{n-1/2} \approx 0,529\epsilon(r)(n^{-1/2})^2$, Å, фокусируется всем нанокристаллитом с объемом $V_{n-1/2} = (4/3)\pi a_{n-1/2}^3$, именно в то место, где должен находиться узел идеального кристалла алмаза (рисунки 3б, 4). Собственные симметричные $\psi_{n-1/2}$ -функции при больших n строятся аналогично, с помощью обобщенных полиномов Лаггера, как это делается для асимметричных ψ_n -функций в [23; 24] с $a_n \approx 0,529n^2$, Å. Для малых $n \sim 1$ необходимо сшивать решения $\cos(k_{n-1/2}r)/r$ с $\exp(-k_{n-1/2}r)$ на границе полости, в которой в центре отсутствует заряд (рис. 3). Такие сложности для построения симметричной $\psi_{1-1/2}$ -функции в области центра водородо-подобной КТ связаны с тем фактом, что $\psi_{1-1/2} = \exp(-k_{1-1/2}r)/r^{1/2}$ не является решением уравнения Шредингера в полости (рис. 3). Однако, применяя закон сохранения энергии для электрона, мы получаем: $\Delta E_{n-1/2, n} = E_n - E_{n-1/2}$ практически для любых главных квантовых чисел n , в том числе и для $n \sim 1$. При этом $k_{1-1/2} = 2k_1$, т.е. энергии при равных главных квантовых числах для асимметричных и симметричных волновых функций в водородо-подобной КТ расщепляются и при $n = 1$ отличаются в 4 раза, как и в случае задачи Гаммова–де Бройля–Гельмгольца, обобщенной автором в [1–5; 15–17] на случай наноразмерных структур (рис. 1а).

Вопрос «Почему не наблюдаются собственные спектры с симметричными волновыми функциями в сферически симметричных квантовых резонаторах с атомными ядрами в их центрах?» требует дополнительных исследований структуры атомных ядер и решения вопроса стабилизации нейтронов в атомных ядрах. Для этого необходимо детализировать потенциальный барьер (рис. 1а), введенный Г.А. Гаммовым при описании α -распада атомных ядер. А вот, уже наличие в центре атома сверхстабильного атомного ядра, непроницаемого для электронов оболочки, является достаточным условием для постановки в центре любого атома жесткого условия $\psi_n(0) = 0$. Это условие и исключает решения с $\psi_{n-1/2} \sim 1/r$ при $r \rightarrow 0$ для всех электронов электронной оболочки любого атома.

Автор доказывает, что в ряде экспериментов (см. например, [28; 29]) с легированными кристаллами наблюдаются переходы, связанные с расщеплением уровней с главным квантовым числом n на два подуровня с асимметричной ($\psi_n(0) = 0$) и симметричной $\psi_{n-1/2}$ -функцией ($\psi_{n-1/2}(0) = \infty$) [1–5].

Энергетический спектр таких переходов определяется:

$$\Delta E_{n-1/2,n} = a_0 Z^2 \cdot (((n-1/2) \cdot \epsilon_{n-1/2}(r))^{-2} - (n\epsilon_n(r))^{-2}) \approx \frac{13,56 \cdot Z^2 (n-1/4)}{((n-1/2) \cdot n \cdot \epsilon_{n-1/2,n})^2}, \text{ эВ.} \quad (8)$$

Здесь $\epsilon_{n-1/2,n}(r)$ – эффективная относительная диэлектрическая проницаемость нанокристаллита на расстоянии $\approx \epsilon_{n-1/2,n} \cdot a_0 \cdot n^2$ ($n \gg 1/2$) от центра стоячей $\epsilon(r)$ -волны, на которой формируется КТ, Z – заряд системы локализованных в стоячей волне (в области внедренного инородного атома) дырок, формирующих КТ – стоячий экситон большого радиуса. Расщепление квантовых состояний волн де Бройля электронов с главным квантовым числом n по типу симметрии волновых функций (симметричные с $\psi_{n-1/2}$ и асимметричные с ψ_n или с четными или нечетными ψ -функциями) (8) называется **бирасщеплением** [1-5; 14-17] и впервые идентифицировано автором при сравнении аналитических расчетов с экспериментальными наблюдениями за сечениями резонансного захвата электронов полыми молекулами фуллеренов (см. [14]). Асим-

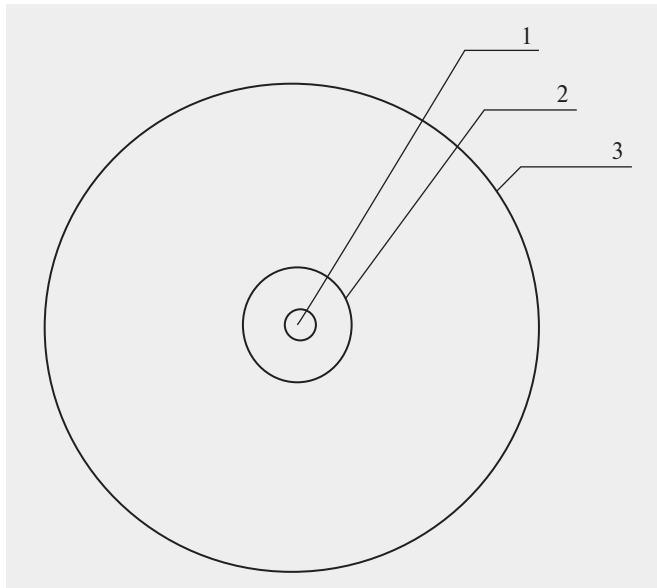


Рис. 4. Сферически симметричная квантовая точка в алмазе при замене атома углерода атомом бора: 1 – внутренняя полость в области узла идеальной кристаллической решетки, обусловленная прижатием атома бора только к трем атомам углерода; 2 – сфера движения положительно заряженной дырки с радиусом $d \approx 1,59 \text{ \AA}$; 3 – граница, внутри которой локализуется электрон в стабильной сферически симметричной квантовой точке (или центре окраски) a_n .

метрия локального заряда (рис. 3б) приводит к блужданию дырки вокруг мнимого (серый квадратик) узла (рис. 4, сфера 2) и движению внедренного атома во внутренней полости локализации атома примеси (внутри сферы 2, рис. 4), что позволяет перейти к сферической геометрии такой КТ (рис. 4) с полостью в ее центре с $r \sim 1 \text{ \AA}$. Наличие такой полости позволяет надеяться на возможность установления не только \sin -волн (с ψ_n), но и \cos -волн (с $\psi_{n-1/2}$) в сферически симметричных полых КТ (рис. 4) в алмазах и других кристаллах (4 гр.), допированных атомами акцепторной примеси, внедряющимися в кристаллическую решетку опорного кристалла.

Радиус КТ – a_n или $a_{n-1/2}$ в легированном кристалле зависит от профиля относительной диэлектрической проницаемости кристалла – $\epsilon(r)$, возникающего при внедрении примеси в решетку кристалла, и значения главного квантового числа – n возбужденного уровня водородоподобной КТ (полной энергией электрона в КТ).

Условие применимости формулы (1)–(3), согласно [7], состоит в требовании достаточно большой величины «радиуса орбиты экситона Ванье–Мотта» – $a_n \sim \hbar^2 \epsilon n^2 / m e^2 \gg a_0$ (рис. 1б). Это условие заведомо выполняется при больших n , но в кристаллах с большим ϵ может выполняться и для $n \sim 1$ [7, с. 353].

Аналогично обосновывается условие применимости (4)–(8) для стоячих экситонов большого радиуса $a_{n-1/2} \gg a_0$ или $a_n \gg a_0$ (рис. 1б). Однако в случае формирования стоячего экситона большого радиуса это условие модифицируется на $a_{n-1/2} > d$ или $a_n > d$. Здесь d – размер между ближайшими атомами в кристаллической решетке опорного кристалла (алмаза, кремния, германия или др.). Это условие связано с невозможностью формирования нижних энергетических уровней в структуре с профилированным $\epsilon(r)$ с характерными размерами $a_{n-1/2} < d$ или $a_n < d$ (рис. 4). В этой области нет заряда (рис. 3, 4). Для алмаза $d \approx 1,54 \text{ \AA}$. Поэтому нижнее энергетическое состояние для стоячего экситона большого радиуса с $\psi_{1-1/2}$, с энергией $E_{n-1/2} \approx -1,477 \text{ эВ}$ и с $a_{1-1/2} \approx 0,79 \text{ \AA} < d$, как стоячий экситон большого радиуса не реализуется в алмазе (табл. 1). По аналогичной причине не реализуются состояния стоячих экситонов большого радиуса с $Z = 2, 3$ с $a_{n-1/2} < 1,54 \text{ \AA}$ и, соответственно, с $a_n < 1,54 \text{ \AA}$.

Стоячие экситоны с $Z = 2, 3$ возникают в области легирующего атома при ионизации атомов углерода, окружающих атом бора. При этом положительно заряженные дырки из-за энергетического резонанса могут интенсивно перемещаться вокруг атома бора.

Мерцающие молекулы и кристаллы из стоячих экситонов большого радиуса могут формироваться при перекрытии их возбужденных электронных оболочек и наблюдаться при концентрациях легирующей примеси (например, бора):

$$N_{B, n} = 1/(2a_n)^3 = 10^{24}/(2 \cdot 0,529 \cdot \epsilon(r) \cdot n^2)^3 \text{ см}^{-3} \quad (9)$$

или для симметричных состояний при:

$$N_{B, n-1/2} = 1/(2a_{n-1/2})^3 = 10^{24}/(2 \cdot 0,529 \cdot \epsilon(r) \cdot (n-1/2)^2)^3, \text{ см}^{-3}.$$

Для алмаза, допированного бором, формирование мерцающих кристаллов (сверхрешеток), согласно (9), наблюдается при $n = 5$ и концентрациях бора, допированного в кристаллическую решетку алмаза, $\approx 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при $n = 4$, соответственно, при $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а при $n = 1$ $N_{B, 1} = 4,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Такие твердотельные бикристаллы, описываемые с помощью модели Высикайло (модифицированной модели Ванье-Мотта-Френкеля-де Бройля-

Бора), содержащие внутри базисного кристалла мерцающие кристаллы из стоячих экситонов могут оказаться весьма удобными и полезными в практике и, особенно для научных исследований, например, общих свойств металлических водородоподобных кристаллов.

СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Полые фуллерены могут из-за поляризационного эффекта первого типа [15-17] захватывать свободные электроны [12-17] и формировать полые идеально-сферически симметричные метастабильные КТ-отрицательные ионы бакминстерфуллерена - C_{60}^{-n} ($1 \leq n \leq 6$), отрицательные метастабильные ионы C_{70}^{-n} и более старших фуллеренов с полной энергией $E_n > 0$ (рис. 1а). Размеры таких отрицательно заряженных КТ порядка размера молекул фуллеренов $\sim 1,24 \text{ нм}$ [14-17].

Идеальная сферичность метастабильного отрицательного иона C_{60}^{-1} с захваченным в полость

Таблица 1. Идентифицированные автором собственные энергетические уровни

$E_{n-1/2} = -13,56 \cdot ((n-1/2) \epsilon(r))^{-2}$ эВ и $E_n = -13,56 \cdot (n \epsilon(r))^{-2}$ эВ и характерные радиусы a_n водородоподобной полый квантовой точки в алмазе, допированном бором (Спектры стоячих экситонов). Зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ от r в стоячей $\epsilon(r)$ -волне.

№	N	E, мэВ Теория	E, мэВ Эксперимент	E	r, Ангстрем
	1.	2.	3.	4.	5.
1.	1-1/2	-1480	-	6,06	0,8
2.	1	-369	-369 [23; 24]	6,06	3,2
3.	2-1/2	-164	-161÷-165[25]	6,06	7,2
4.	2	-92	-	6,06	12,82
5.	3-1/2	-60,27	-	6,0	19,84
6.	3	-42,9	-42,9[26]	5,925	28,21
7.	4-1/2	-30,74	-30,99[26]	6,0	38,88
8.	4	-22,78	-22,56[26]	6,1	51,63
9.	5-1/2	-19,10	-	5,92	63,42
10.	5	-15,13	-15,13[26]	5,987	77,63
11.	6-1/2	-13,51	-13,51[26]	5,76	92,17
12.	6	-11,41	-11,41[26; 27]	5,745	109,41
13.	7-1/2	-9,31	-9,3[26; 27]	5,87	131,2
14.	7	-7,93	-7,93[26]	5,906	153,1
15.	8-1/2	-7,0	-	5,87	174,67
16.	8	-6,38	-	5,76	195,0
17.	9-1/2	-5,64	-	5,77	220,53
18.	7-1/2, Z = 2	-37,0	-37,0[6]	5,93	65,25
19.	7, Z = 2	-31,72	-	5,987	76,55
20.	8-1/2, Z = 2	-28	-28,02[26]	5,84	87,34
21.	8, Z = 2	-25,54	-25,54[26]	5,76	97,5
22.	9-1/2, Z = 2	-22,56	-22,56[26]	5,77	110,3

электроном позволила применить для описания поляризационного захвата электрона фуллеренами простую модель Г.А. Гамова (рис. 1а), восходящую к 1-й краевой задаче Гельмгольца для сферически симметричного резонатора, и сформулировать основы кумулятивной квантовой механики (ККМ) в [14–17]. Кумулятивная квантовая механика описывает неограниченную кумуляцию собственных $\Psi_{n-1/2}$ -функций волн де Бройля электронов в сферически и цилиндрически симметричных полых квантовых резонаторах и поляризационные квантово-размерные эффекты, открытые автором [14–17]. Внутри полого квантового резонатора собственная энергия частицы $E_{n-1/2}$ постоянна. Постоянен в полости полого резонатора (рис. 1а) и собственный импульс частицы $P_{n-1/2}$ ($E_{n-1/2} = P_{n-1/2}^2 / 2m_0 = \text{const}$, m_0 – классическая масса частицы), меняющий направление на противоположное только у стенки (отражающего «зеркала») резонатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе выполнен анализ многолетних экспериментальных наблюдений рамановских спектров (спектров комбинационного рассеивания лазерного излучения) алмазов, легированных атомами бора, начатых еще в прошлом веке (1969 г.) и продолжающихся до настоящего времени [6, 25–29]. До работ автора достойной модели квантовых переходов в таких кристаллах не было. В работе очередной раз доказывается, что модифицированная автором модель Ванье–Мотта [7, 8] при учете осцилляций (волновых неоднородностей, рис. 2) относительной диэлектрической проницаемости на нанометровом уровне позволяет удовлетворительно описывать рамановские спектры, полученные при исследовании алмазов, легированных бором. Полученные знания могут быть применены для исследования нанокompозитных материалов, сформированных при химическом легировании диэлектриков (алмаза, кремния, германия и др. кристаллов из IV группы элементов) инородными атомами из III группы элементов таблицы Менделеева [2–4, 9]. Разработана уникальная методика, опирающаяся на модифицированную автором модель Ванье–Мотта. С помощью этой методики по экспериментально установленным в [6, 25–29] спектрам комбинационного рассеивания выполнены расчеты профилей относительной диэлектрической проницаемости на нанометровом уровне (от 0,3 до 22 нм) в химически легированном бором алмазе [1–5, 9]. Полученные результаты указывают на ошибочность подхода, развинутого в [6, 28, 29], не учитывающего волновые

(квантовые) колебания (осцилляции) относительной диэлектрической проницаемости в области легирующего центра. Во второй части работы будет проведен более подробный анализ полученных автором результатов исследования физически [30–40] и химически легированных кристаллов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает свою благодарность лучшему специалисту в области спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), главному научному сотруднику ИСАН (г. Троицк), д.ф.-м.н., профессору МФТИ Маврину Борису Николаевичу за полезные обсуждения и интерес к данной работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-07-00897 А и 17-07-00945 А).

ACKNOWLEDGMENTS

The author expresses his gratitude to the best specialist in the field of Raman spectroscopy (RS), Chief Researcher of IS RAS (Troitsk), Doctor of Physics and Mathematics, Professor of MIPT Mavrin Boris Nikolayevich for useful discussions and interest in this work.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-07-00897A; 17-07-00945 A).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Высикайло Ф.И.** Открытие стоячих экситонов большого радиуса и классификация мерцающих кристаллов. Часть 1. Общая постановка задачи о самоорганизации полых квантовых резонаторов в легированных кристаллах // Электронная обработка материалов, 2014, 50(2), 91–100.
2. **Высикайло Ф.И.** Открытие стоячих экситонов большого радиуса и аналитическое описание спектров их комбинационного рассеивания. Часть 2. Применение кумулятивной квантовой механики для описания самоорганизующихся кумулятивно-диссипативных мерцающих водородоподобных кристаллов металлического типа, формируемых стоячими экситонами большого радиуса в легированных кристаллах диэлектриков IV группы элементов // Электронная обработка материалов, 2014, 50(3), 104–117.
3. **Высикайло Ф.И.** Открытие стоячих экситонов большого радиуса и классификация мерцающих кристаллов. Часть 1. Общая постановка задачи о самоорганизации полых квантовых резонаторов

- в легированных кристаллах // Пространство и Время. 2014. № 3(17). С. 85–93.
4. **Высикайло Ф.И.** Открытие стоячих экситонов большого радиуса и классификация мерцающих кристаллов Часть 2. Применение кумулятивной квантовой механики для описания свойств кристаллических сверхрешеток из стоячих экситонов // Пространство и Время. 2014. № 4(18). С. 85–93.
 5. **Высикайло Ф.И.** Открытие стоячих экситонов большого радиуса и классификация мерцающих кристаллов. Часть 3. Свойства кулоновских нано-аттракторов и точки кумуляции – L1 // Пространство и Время. 2015. № 1–2 (19–20). С. 119–127.
 6. **Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Martyushov S.Yu., Terentiev S.A. and Blank V.D.** Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity // Nanoscale Research Letters (2016) 11:11. <http://link.springer.com/article/10.1186/s11671-015-1215-6>.
 7. **Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.** Теоретическая физика: Учебное пособие для вузов. Т. 9. Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. 4-е изд. М.: Физматлит, 2004. 496 с.
 8. **Гуртов В.А., Осауленко Р.Н.** Физика твердого тела для инженеров: Уч. пос. М., 2007. 300 с. [Электронный ресурс]. URL: <http://solidstate.karelia.ru/p/tutorial/ftt/index.htm> (дата обращения 18.11.2018).
 9. **Высикайло Ф.И., Беляев В.В.** Методика экспериментально-расчетного определения профиля и локальных значений относительной диэлектрической проницаемости акцепторно-легированных кристаллов по рамановским спектрам. ГСССД МЭ 256-2016 Депонирована в ГНМЦ «ССД» 09.09.2016 г., № 249а-2016 кк. 33 с. https://www.vniims.ru/download/doc/gssssd/Perechen_metodik_GSSSD.pdf методика № 185.
 10. Физическая энциклопедия. Осцилляции Фриделя. http://www.femto.com.ua/articles/part_2/4418.html
 11. **Ковалев М.В., Чаплик А.В.** Эффекты экранирования и осцилляции Фриделя в наноструктурах с квантовыми ямами. // ЖЭТФ. 2008. 134. № 5(11), 980–987.
 12. **Vysikaylo Ph.I.** Physical Fundamentals of Hardening of Materials by Space Charge Layers // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. Vol. 46. Iss. 4. P. 291–298.
 13. **Blank V., Vysikaylo P. et al.** C₆₀ – doping of Nanostructured Bi–Sb–Te Thermoelectrics // Physica. Status Solidi A. 2011. Vol. 208. Iss. 12. P. 2783–2789.
 14. **Vysikaylo P.I.** Cumulation of de Broglie Waves of Electrons, Endoions and Endoelectrons of Fullerenes, and Resonances in the Propeties of Nanocomposite Materials with Spatial Charge Layers // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. Vol. 46. Iss. 6. P. 547–557.
 15. **Vysikaylo P.I.** Cumulative Quantum Mechanics (CQM). Part I: Prerequisites and Fundamentals of CQM // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48. Iss. 4. P. 293–305.
 16. **Vysikaylo P.I.** Cumulative Quantum Mechanics (CQM). Part II. Application of Cumulative Quantum Mechanics in Describing the VysikayloPolarization Quantum_Size Effects // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48. Iss. 5. P. 395–411.
 17. **Высикайло Ф.И.** Поляризация аллотропных полых форм углерода и ее применение в конструировании наноконпозитов // Нанотехника. 2011. № 1(25). С. 19–36.
 18. **Высикайло Ф.И.** Архитектура кумуляции в диссипативных структурах. М.: МФТИ ФГУ ТИСУМ, НОЦ «Физика и химия наноструктур», 2009. 192 с.
 19. **Turing A.M.** The chemical basis of the morphogenesis // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences. 1952. Vol. 273. Iss. 641. P. 37–71.
 20. **Пригожин И., Стенгерс И.** Время, хаос, квант. К решению парадокса времени. М.: Едиториал УРСС, 2003. 240 с.
 21. **Дирак П.А.** Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 480 с.
 22. Нанонаука и нанотехнологии // Энциклопедия систем жизнеобеспечения; гл. соредакторы: О.О. Аваделькарим (Awadelkarim, США), Ч. Бай (КНР), С.П. Капица (Россия). М.: Юнеско, изд. дом МАГИСТР-ПРЕСС, 2009. С. 106–138.
 23. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теоретическая физика: Учебное пособие. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит, 1974. 752 с.
 24. **Гольдин Л.Л., Новикова Г.И.** Введение в атомную физику. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. 303 с.
 25. **Collins A.T., Williams A.W.S.** Thenature of the accept or centrein semiconducting diamond // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1971. Vol. 4. No. 13. P. 1789–1800.
 26. **Cherenko R.M.** Boron, the Dominant Acceptorin Semiconducting Diamond // Physical Review B. 1973. Vol. 7. Iss. 10. P. 4560–4567.

27. **Collins A.T., Lightowers E.C., Dean P.J.** Role of Phonons in the Oscillatory Photoconductivity Spectrum of Semiconducting Diamond // *Physical Review*. 1969. Vol. 183. Iss. 3. P. 725–730.
28. **Denisov V.N., Mavrin B.N., Polyakov S.N., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Blank V.D.** First observation of electronic structure of the even parity boron acceptor states in diamond // *Physics Letters A*. 2012. Vol. 376. Iss. 44. P. 2812–2815.
29. **Hyunjung Kim R., Grimsditch M., Anthony T.R. et al.** Electronic Raman and infrared spectra of acceptors in isotopically controlled diamonds // *Physical Review B*. 1998. Vol. 57. Iss. 24. P. 15316–15327.
30. **Полянин А.Д.** Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит, 2001. С. 511, 515.
31. **Забабахин Е.И., Забабахин И.Е.** Явления неограниченной кумуляции. М.: Наука, 1988. 173 с.
32. **Маргулис М.А.** Сонолюминесценция // *Успехи физических наук*. 2000. Т. 170. № 3. С. 263–287.
33. **Высикайло Ф.И.** Новая 3D концепция усиления кумулятивных структур (КС) в катастрофах. Ч. I. Самоорганизация КС с кумулятивными струями // *Пространство и время*. 2012. № 4(10). С. 141–150.
34. **Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.** Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971. 544 с.
35. **Высикайло Ф.И.** Архитектура кумуляции в диссипативных структурах. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2013. 352 с.
36. **Разумов В.Ф.** Фундаментальные и прикладные аспекты люминесценции коллоидных квантовых точек // *Успехи физических наук*. 2016. Т. 186. № 12. С. 1368–1376.
37. **Пунегов В.И.** Высокоразрешающая рентгеновская дифракция в кристаллических структурах с квантовыми точками // *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185. № 5. С. 449–478.
38. **Мандель А.М., Ошурко В.Б.** Энергетический спектр идеальных квантовых точек, управляемых внешним электрическим полем // *Квантовая электроника*. 2018. Т. 48. № 1. С. 49–56.
39. Формирование углеродных квантовых точек и наноалмазов при лазерной абляции углеродной пленки / Сидоров А.И., Лебедев В.Ф., Кобранова А.А., Нащекин А.В. // *Квантовая электроника*. 2018. Т. 48. № 1. С. 45–48.
40. **Высикайло Ф.И., Митин В.С., Якушкин А.А., Беляев В.В.** Физическое легирование для управления нанокристаллической структурой и свойствами многофазных композитных металл-углеродных покрытий на базе карбидов // «ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА. Серия 3. МИКРОЭЛЕКТРОНИКА». 2018. № 3(171). С. 44–58.

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТРАНЗИСТОРНОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

► В.И. Колесников¹, В.Б. Яковлев^{2,3}, В.В. Бардушкин², М.В. Силибин², А.П. Сычев⁴

¹РГУПС, ²МИЭТ, ³ИНМЭ РАН, ⁴ЮНЦ РАН

Представлена модель формирования транзисторного эффекта в композиционных материалах типа диэлектрическая матрица – проводящие включения. Рассматривается способ управления протеканием тока, основанный на деформации сжатия–растяжения вдоль определенной оси в композитах с мягкой матрицей и жесткими сферическими включениями. Проведены модельные расчеты коэффициента изменения прозрачности в композитах с матрицей из поливинилиденфторида и медными включениями в результате приложенных внешних напряжений. Моделирование показало принципиальную возможность создания управляемого механическим напряжением канала протекания тока, т.е. реализации транзисторного эффекта в рассматриваемых структурах.

ON THE POSSIBILITY OF FORMING A TRANSISTOR EFFECT IN COMPOSITE MATERIALS

V.I. Kolesnikov¹, V.B. Yakovlev^{2,3}, V.V. Bardushkin², M.V. Silibin², A.P. Sychev⁴

¹RSTU, ²MIET, ³INME RAS, ⁴SSC RAS

The model of transistor effect formation in composite materials of dielectric matrix – conductive inclusions type is presented. A method of current flow control based on compression-tension deformation along a certain axis in composites with soft matrix and rigid spherical inclusions is considered. Model calculations of the coefficient of change of transparency in composites with a matrix of polyvinylidene fluoride and copper inclusions as a result of applied external stresses are carried out. The simulation showed the principal possibility of creating a current flow channel controlled by mechanical actions, i.e. the realization of the transistor effect in the structures under consideration.

Транзисторный эффект, в широком смысле этого понятия, представляет собой физический эффект, позволяющий управлять протеканием тока через материал. Классическим примером являются биполярные и полевые транзисторы. Также возможно управление проводимостью с помощью нагрева или освещения. В данной работе рассматривается способ управления, основанный на деформации композиционного материала, состоящего из диэлектрической матрицы и проводящих включений.

Так как матрица является сплошной и диэлектрической, то необходимым условием протекания тока в такой среде является наличие квантовой проводимости между проводящими включениями, что

накладывает существенные ограничения на структуру композита (объемная доля включений и их размеры). В основе рассмотрения проводимости таких сред лежат квантовые представления о прохождении электрона через потенциальный барьер высотой U . Данное явление, согласно решению стационарного уравнения Шредингера [1], будет характеризоваться коэффициентом прозрачности D

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}\right), \quad (1)$$

где m – масса электрона, U – высота потенциального барьера (для диэлектрика она составляет величину порядка 1 эВ), $E = e\phi$ – энергия электрона,

e – заряд электрона, ϕ – разность потенциалов, \hbar – постоянная Планка, l – ширина потенциального барьера (для прохождения электрона данная величина составляет порядка 1 нм). Формула (1) характерна для единичного потенциального барьера, однако если l интерпретировать как среднее расстояние между проводящими включениями, то экспоненциальный множитель будет иметь место и для коэффициента прозрачности всего композита. Управление прозрачностью, а, соответственно, и проводимостью, возможно либо за счет увеличения разности потенциалов (ограничивается электрической прочностью композита), либо с помощью изменения среднего расстояния между включениями.

Эффективно управлять расстоянием между включениями можно с помощью пьезоэлектрического эффекта, создавая в композиционном материале упругие волны растяжения, сжатия и сдвига. При прохождении упругой волны через композит деформация в нем происходит локально, т.е. по-разному для материала матрицы и материала включений. Это приводит к двум эффектам – изменению анизотропии физических свойств композита и изменению объемной доли включений. Причиной изменения анизотропии является нарушение статистической однородности структуры композита при приложении внешнего механического воздействия (меняется взаимное расположение включений в матрице). Изменение же объемной доли происходит по причине различий в степени деформации включений и матрицы. При этом совместное действие первого и второго эффектов приводит к тому, что средние расстояния между включениями при приложении внешнего поля напряжений (или деформаций) изменяются неодинаково в различных направлениях или по-разному для матрицы и включений.

Таким образом, для описания транзисторного эффекта в композиционном материале необходимо решить две задачи. Первая связана с нахождением связи между структурными характеристиками композита (объемная концентрация компонентов композита) и расстояниями между включениями. Вторая – в определении анизотропии композита и изменении среднего расстояния между включениями под действием внешнего напряженно-деформированного состояния.

Для решения первой задачи рассмотрим матричный композит, армированный шарообразными включениями. Так как материал является статистически однородным, то его можно охарактеризовать

средним расстоянием между включениями, которое может быть связано с их концентрацией. Действительно, для некоторого усредненного (элементарного) объема в виде куба с ребром $L = 2(R + h)$, в центре которого находится одно включение радиуса R , объем элементарной ячейки будет составлять $V = L^3 = 8(R + h)^3$, а объем включения – $V_i = 4\pi R^3/3$. Следовательно, концентрации включений v_i и матрицы v_m можно выразить следующим образом [2, 3]:

$$v_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\pi}{6} \left(1 + \frac{h}{R}\right)^{-3}, \quad v_m = 1 - v_i.$$

Отсюда параметр h/R , характеризующий структуру композита, может быть выражен через концентрацию включений в виде

$$\frac{h}{R} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6v_i}} - 1. \quad (2)$$

Очевидно, что в рассматриваемой модели среднее расстояние между проводящими включениями $l = 2h$, при этом их максимальная концентрация v_i не может превышать значения $\pi/6$. На рис. 1 для различных размеров включений R представлены зависимости среднего расстояния l от их объемного содержания v_i .

Из рис. 1 видно, что при увеличении размеров включений требование к работоспособности материала (выполнение условия $l \leq 1$ нм) приводит к необходимости увеличения их концентрации. Так, для размеров включений среднего радиуса $R = 1$ нм необходимо достичь их концентрации

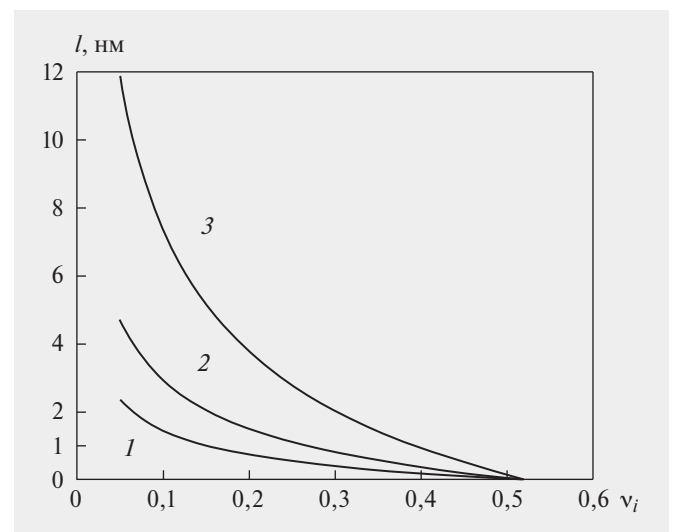


Рис. 1. Зависимость среднего расстояния l между включениями от их концентрации v_i :
 1 – $R = 1$ нм, 2 – $R = 2$ нм, 3 – $R = 5$ нм

$v_i = 0,15$, для $R = 2$ нм концентрация v_i должна быть равна $0,27$, для $R = 5$ нм - $v_i = 0,40$. Отметим, что для $R = 10$ нм (на рис. 1 эта зависимость не показана) концентрация включений v_i должна достигать значения $0,46$, что близко к предельно возможному, равному $\pi/6$.

Сложность решения второй задачи заключается в том, что она изначально является трехмерной. В основе ее решения лежит использование оператора (тензора) концентрации деформаций \mathbf{K}^ε [2, 3]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \mathbf{K}^\varepsilon \langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle.$$

Здесь и далее \mathbf{r} - радиус-вектор случайной точки неоднородной среды; $\boldsymbol{\varepsilon}$ - тензор деформаций. Выражение для вычисления этого оператора получено в [2, 3]:

$$\mathbf{K}^\varepsilon(\mathbf{r}) = (\mathbf{I} - \mathbf{g}\mathbf{c}'(\mathbf{r}))^{-1} \langle (\mathbf{I} - \mathbf{g}\mathbf{c}'(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}.$$

Здесь \mathbf{I} - единичный симметричный тензор четвертого ранга с компонентами $I_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{kj})$; $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ - тензор модулей упругости; $\mathbf{c}'(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r}) - \mathbf{c}^c$, где \mathbf{c}^c - тензор модулей упругости однородного тела сравнения (некоторый вспомогательный тензор, определяемый из теории [4]); тензор \mathbf{g} - интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия с компонентами

$$g_{ijm} = -\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi n_n n_m \Lambda_{i(j)}^{-1} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

где $\Lambda_{ij} = c_{ijm}^c n_n n_m$, а компоненты внешней нормали \mathbf{n} к поверхности шарообразного включения имеют вид $n_1 = \cos \varphi \sin \vartheta$, $n_2 = \sin \varphi \sin \vartheta$, $n_3 = \cos \vartheta$.

Для матричного композита, состоящего из изотропных включений шарообразной формы и изотропной матрицы, тензоры, входящие в выражения (4-6) можно представить в виде разложения на объемную \mathbf{V} и девиаторную \mathbf{D} составляющие [4]:

$$\mathbf{c} = 3K\mathbf{V} + 2\mu\mathbf{D}, \quad \mathbf{g} = 3g_V\mathbf{V} + 2g_D\mathbf{D},$$

$$\mathbf{K}^\varepsilon = 3K_V^\varepsilon\mathbf{V} + 2K_D^\varepsilon\mathbf{D},$$

где K и μ - объемные и сдвиговые модули упругости соответственно, а тензоры \mathbf{V} и \mathbf{D} определяются из равенства $\mathbf{I} = \mathbf{V} + \mathbf{D}$, при этом их компоненты равны [4]

$$V_{ijkl} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}, \quad D_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{kj}) - \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}.$$

Величины g_V и g_D имеют вид [4]

$$g_V = -\frac{1}{3(3K^c + 4\mu^c)},$$

$$g_D = -\frac{3(K^c + 2\mu^c)}{10\mu^c(3K^c + 4\mu^c)}.$$

Окончательно, после преобразований, для оператора концентрации деформаций получаем

$$\mathbf{K}^\varepsilon = \frac{1}{(1 - 9g_V K'(\mathbf{r}))} \left\langle \frac{1}{(1 - 9g_V K'(\mathbf{r}))} \right\rangle^{-1} \mathbf{V} +$$

$$+ \frac{1}{(1 - 4g_D \mu'(\mathbf{r}))} \left\langle \frac{1}{(1 - 4g_D \mu'(\mathbf{r}))} \right\rangle^{-1} \mathbf{D},$$

$$K_V^\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{1}{(1 - 9g_V K'(\mathbf{r}))} \left\langle \frac{1}{(1 - 9g_V K'(\mathbf{r}))} \right\rangle^{-1},$$

$$K_D^\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{1}{(1 - 4g_D \mu'(\mathbf{r}))} \left\langle \frac{1}{(1 - 4g_D \mu'(\mathbf{r}))} \right\rangle^{-1},$$

где $K(\mathbf{r}) = K_m$, $\mu(\mathbf{r}) = \mu_m$, если концентрация деформаций рассчитывается в матрице, $K(\mathbf{r}) = K_i$, $\mu(\mathbf{r}) = \mu_i$, если аналогичные расчеты выполняются во включении; $K'(\mathbf{r}) = K(\mathbf{r}) - K^c$, $\mu'(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r}) - \mu^c$.

Предположим, что матрица существенно мягче включений, т.е. $K_i \gg K_m$ и $\mu_i \gg \mu_m$. Это означает, что при механическом воздействии на композит деформируется только матрица. При этом форма включений не изменяется, а меняется только среднее расстояние между включениями. Тогда, принимая $\mathbf{c}^c = \mathbf{c}_m$, после преобразований получим [2, 3]

$$\mathbf{K}_m^\varepsilon = \frac{1 - 9g_V(K_i - K_m)}{1 - 9v_m g_V(K_i - K_m)} \mathbf{V} + \frac{1 - 4g_D(\mu_i - \mu_m)}{1 - 4v_m g_D(\mu_i - \mu_m)} \mathbf{D},$$

$$\mathbf{K}_i^\varepsilon \approx 0,$$

и соответственно,

$$(K_V^\varepsilon)_m = \frac{1}{3} \cdot \frac{1 - 9g_V(K_i - K_m)}{1 - 9v_m g_V(K_i - K_m)},$$

$$(K_D^\varepsilon)_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - 4g_D(\mu_i - \mu_m)}{1 - 4v_m g_D(\mu_i - \mu_m)}.$$

Изменение среднего расстояния можно получить, используя определение деформаций (в главных осях)

$$\varepsilon_{ii} = \frac{(l \pm \Delta l_i) - l_i}{l_i} = \pm \frac{\Delta l_i}{l_i}.$$

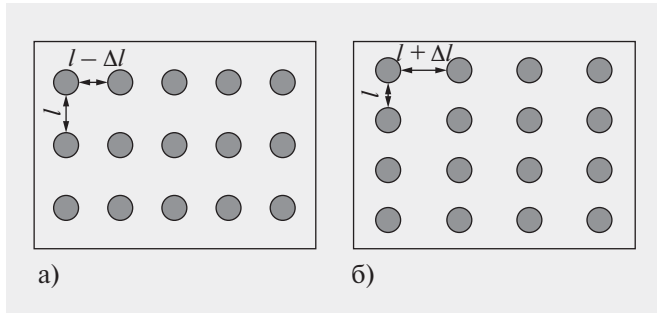


Рис. 2. Структура композита при приложении сжимающей (а) и растягивающей (б) деформации вдоль оси x_1 .

Знаки характеризуют деформации растяжения или сжатия. Откуда получаем (по повторяющимся индексам суммирование не производится)

$$\Delta l_i = \pm l_i K_{iikl}^\varepsilon \langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle,$$

а с учетом (2),

$$\Delta l_i = \pm 2R \left[\sqrt[3]{\frac{\pi}{6v_i}} - 1 \right] K_{iikl}^\varepsilon \langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3)$$

Пусть волна сжатия-растяжения распространяется вдоль оси x_1 . Тогда в зависимости от знака прикладываемых напряжений имеем два вида структуры материала (рис. 2).

Для такого случая отличными от нуля являются только компоненты $\langle \varepsilon_{11}(\mathbf{r}) \rangle = \pm \varepsilon$. Следовательно, необходимо проанализировать только компоненты $K_{ij11}^{\varepsilon m}(\mathbf{r})$ оператора концентрации деформаций. Учтем, что

$$\begin{aligned} I_{1111} &= 1, & V_{1111} &= \frac{1}{3}, & D_{1111} &= I_{1111} - V_{1111} = \frac{2}{3}, \\ I_{2211} &= 0, & V_{2211} &= \frac{1}{3}, & D_{2211} &= I_{2211} - V_{2211} = -\frac{1}{3}, \\ I_{3311} &= 0, & V_{3311} &= \frac{1}{3}, & D_{3311} &= I_{3311} - V_{3311} = -\frac{1}{3}, \\ I_{3111} &= I_{2111} = 0, & V_{3111} &= V_{2111} = 0, \\ D_{3111} &= D_{2111} = 0. \end{aligned}$$

Откуда

$$\left(K_{ij11}^\varepsilon \right)_m = 3 \left(K_V^\varepsilon \right)_m V_{ij11} + 2 \left(K_D^\varepsilon \right)_m D_{ij11},$$

а для соответствующих отличных от нуля компонент тензора $\boldsymbol{\varepsilon}$ имеем

$$\varepsilon_{11}(\mathbf{r}) = \left(K_{1111}^\varepsilon \right)_m \varepsilon = \left[\left(K_V^\varepsilon \right)_m + \frac{4}{3} \left(K_D^\varepsilon \right)_m \right] \varepsilon.$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{22}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{33}(\mathbf{r}) &= \left(K_{2211}^\varepsilon \right)_m \varepsilon = \\ &= \left(K_{3311}^\varepsilon \right)_m \varepsilon = \left[\left(K_V^\varepsilon \right)_m - \frac{2}{3} \left(K_D^\varepsilon \right)_m \right] \varepsilon. \end{aligned}$$

Таким образом, отличными от нуля будут только компоненты локального тензора деформаций $\varepsilon_{11}(\mathbf{r})$, $\varepsilon_{22}(\mathbf{r})$ и $\varepsilon_{33}(\mathbf{r})$.

Учитывая (3), имеем следующие изменения средних расстояний между включениями в направлении x_1

$$\Delta l = \pm 2R \left[\sqrt[3]{\frac{\pi}{6v_i}} - 1 \right] \left[\left(K_V^\varepsilon \right)_m + \frac{4}{3} \left(K_D^\varepsilon \right)_m \right] \varepsilon. \quad (4)$$

Отметим, что в выражении (4) Δl прямо пропорционально зависит от размеров включений и нелинейно от их концентрации. На рис. 3 представлено изменение среднего расстояния в направлении x_1 композиционного материала PVDF - Cu (матрица - поливинилиденфторид, включения - медь) при приложении внешних деформаций в зависимости от концентрации включений меди.

Вернемся к исходной задаче. Пусть в результате деформаций ширина потенциального барьера изменилась на величину Δl , тогда, используя (1), коэффициент проницаемости после деформаций будет определяться величиной

$$\begin{aligned} D' &= D_0 \exp \left[-\frac{2(l \pm \Delta l)}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \right] = \\ &= -D \exp \left[\mp \frac{2\Delta l}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \right]. \end{aligned}$$

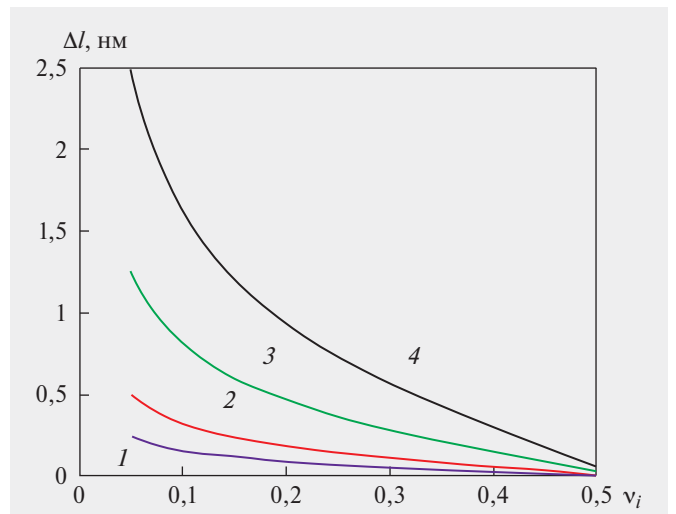


Рис. 3. Зависимость изменения среднего расстояния Δl между включениями композита от их концентрации v_i . Размер включений R при сжимающих деформациях величиной $\varepsilon = 0,1$: 1 - $R = 1$ нм, 2 - $R = 2$ нм, 3 - $R = 5$ нм, 4 - $R = 10$ нм

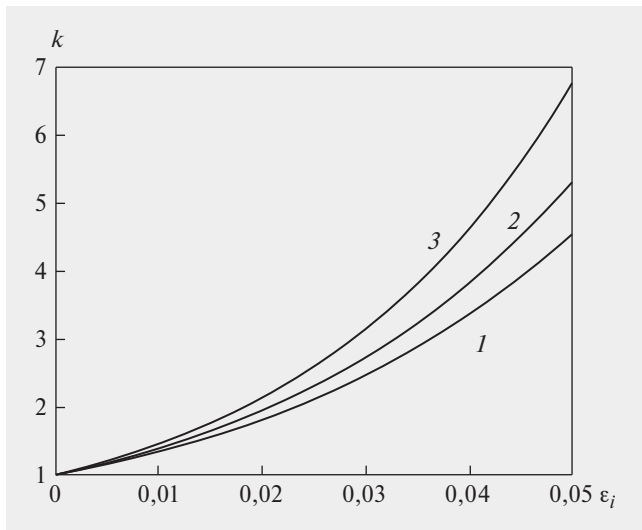


Рис. 4. Зависимости коэффициента усиления k от прикладываемых деформаций ε при различных размерах включений: 1 – $R = 1$ нм, 2 – $R = 2$ нм, 3 – $R = 5$ нм

Таким образом, прикладывая напряжения к композиту, имеем следующий коэффициент усиления (знаки определяются в зависимости от вида деформаций – растягивающие или сжимающие)

$$k = \exp\left(\mp \frac{2\Delta l}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}\right).$$

На рис. 4 представлены зависимости коэффициента усиления от прикладываемых деформаций для композитов с различными размерами включений и соответствующими им концентрациями, удовлетворяющими условию $l \approx 1$ нм, при этом для значения $(U - E)$ взята величина

в 5,5 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны в PVDF [5].

Рассмотрим управление коэффициентом k с помощью пьезоэлектрического эффекта. Пусть L – расстояние между управляющими электродами. Считая, что используется продольный обратный пьезоэлектрический эффект, имеем

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = d_{33} E_{\text{упр.}} = d_{33} \frac{U}{L}.$$

Откуда, с учетом формулы (4), получим

$$\Delta l = \pm 2R \left(\sqrt[3]{\frac{\pi}{6v_i}} - 1 \right) \left((K_V^\varepsilon)_m + \frac{4}{3} (K_D^\varepsilon)_m \right) d_{33} \frac{U}{L}.$$

На рис. 5 представлены зависимости коэффициента усиления k от времени t на частоте 10 Гц при приложении гармонического сигнала вида $U = U_0 \cos \omega t$, при $U_0 = 5$ В. Для пьезокоэффициента выбрано значение $d_{33} = 800$ пКл/Н, что фактически соответствует предельному значению для PVDF.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность создания управляемого механическим напряжением канала протекания тока, что дает возможность говорить о возможной реализации транзисторного эффекта в композиционных структурах. При этом данный эффект может быть реализован в достаточно «жестких» пространственных условиях: размер частиц проводящего наполнителя – порядка 1 нм, длина канала – порядка 1 мкм, мягкая пластиковая матрица, фактически предельные, но теоретически достижимые, значения пьезоэлектрических коэффициентов.

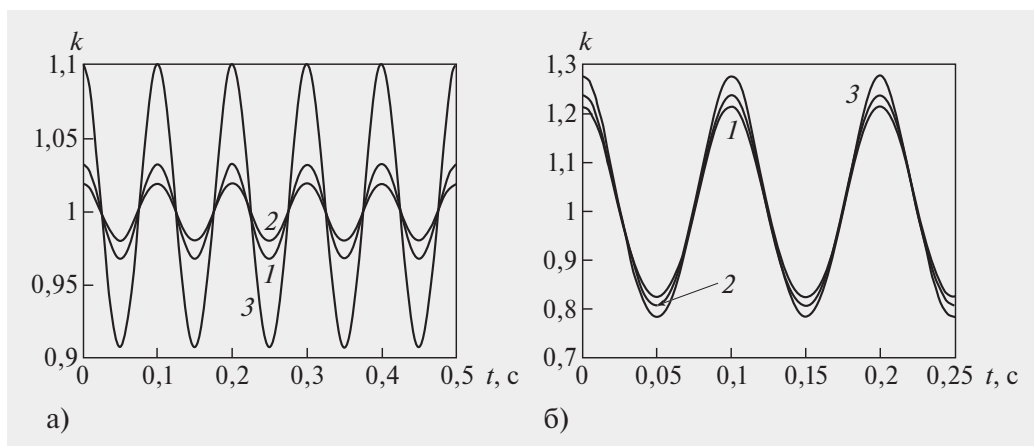


Рис. 5. Зависимости коэффициента усиления k от времени t
 (а) при различных толщинах пленки: 1–5 мкм, 2–3 мкм, 3–1 мкм
 (б) для различных размеров включений: 1–1 нм, 2–2 нм, 3–5 нм

ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-08-01374-а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 800 с.
2. **Колесников В.И., Бардушкин В.В., Яковлев В.Б., Сычев А.П., Колесников И.В.** Микро-механика поликристаллов и композитов (напряженно-деформированное состояние и разрушение). – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУПС, 2012. 288 с.
3. **Бардушкин В.В., Яковлев В.Б.** Характеристики локального напряженно-деформированного состояния в статистически однородных матричных композитах // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 9. С. 38–42.
4. **Шермергор Т.Д.** Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. 399 с.
5. **Bystrov V.S., Bdikin I.K., Silibin M.V., Karpinsky D., Kopyl S., Paramonova E.V, Goncalves G.** Molecular modeling of the piezoelectric properties of ferroelectric composites containing polyvinylidene fluoride (PVDF) and either graphene or graphene oxide // J. Mol. Model. 2017. V. 23. P. 128–141. 128. DOI: 10.1007/s00894-017-3291-2

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО УСИЛИТЕЛЯ МОЩНОСТИ ДЛЯ NB-IoT И LoRaWAN

▶ А. А. Бахтин, А. Г. Тимошенко, М. А. Соколов
НИУ МИЭТ

Представлены результаты проектирования и моделирования усилителя мощности в интегральном виде по технологии SiGe 130 нм. В ходе анализа источников было установлено, что архитектура класса АБ является компромиссным решением между требуемой эффективностью и допустимыми нелинейными искажениями для систем связи NB-IoT и LoRaWAN. В результате проектирования была получена интегральная схема усилителя мощности класса АБ. Проведено исследование и моделирование усилителя с различными характеристиками источника питания.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF AN ENERGY EFFICIENT POWER AMPLIFIER FOR NB-IoT AND LoRaWAN

A. A. Bakhtin, A. G. Timoshenko, M. A. Sokolov
MIET

The results of designing and modeling an integrated power amplifier using SiGe 130 nm technology are presented. In literature research, it was found that the AB class architecture is a compromise between the required efficiency and permissible non-linear distortions for the NB-IoT and LoRaWAN communication systems. An integrated circuit design of an AB class power amplifier was created. Simulation of the amplifier were performed with variations of the power source characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду того, что на время автономной работы влияет энергопотребление устройства, а усилитель мощности потребляет более половины всей энергии работы устройства [1–3], появляется задача увеличения КПД усилителя мощности для повышения времени автономной работы. Одним из ключевых требований к NB-IoT и LoRaWAN системам является низкое энергопотребление. Так как половина потребляемой мощности приходится на усилители мощности было выявлено, что для увеличения времени автономной работы систем IoT необходимо проектирование усилителей мощности с малым потреблением энергии и, соответственно, высоким коэффициентом полезного действия.

В настоящее время существует множество различных видов усилителей мощности [4]. Все они различаются между собой своими параметрами, рабочими режимами, управляющими воздействиями и др. Рассмотренные источники [5–15] утверждают, что КПД усилителей зависит от режимов их работы. Увеличение линейности посредством

увеличения тока смещения на базе или затворе транзистора, используемого в качестве усилительного элемента, приводит к снижению коэффициента полезного действия и увеличению тепловых потерь [16].

На основе полученных данных было установлено, что при проектировании усилителя класса АБ возможно добиться компромисса между линейностью и КПД работы данного усилителя [4]. В качестве технологии, по которой будет производиться проектирование усилителя, была выбрана технология SG13 на базе полупроводников из кремний-германия с технологическими нормами 130 нм, реализованная в виде PDK для программного пакета Advanced design system 2017.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСИЛИТЕЛЯ МОЩНОСТИ

Для выполнения требований по коэффициенту усиления входного сигнала необходимо провести выбор рабочих параметров транзистора. По результатам расчета были выявлены следующие необхо-

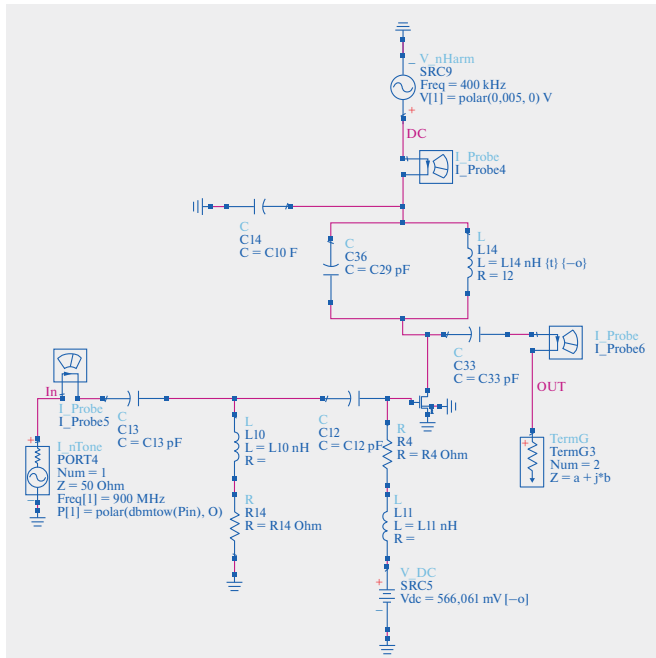


Рис. 1. Схема усилителя мощности

димые параметры транзистора: ширина затвора транзистора 20 мкм, длина затвора – 130 нм, количество затворов в транзисторе – 10, количество параллельно включенных транзисторов – 25.

На рисунке 1 представлена принципиальная схема разработанного усилителя мощности класса АБ.

Для настройки схемы для работы в оптимальном режиме были использованы методы оптимизации доступные в САПР ADS 2017. Оптимизация проводилась по ряду различных параметров, таких как: коэффициент отражения по входу, коэффициент передачи, PAE, выходная мощность.

В результате оптимизации данной схемы были получены характеристики, представленные на рисунке 2.

На данных графиках видно, что в ходе моделирования были получены следующие результаты: выходная мощность на частоте 900 МГц составила 21 дБм, коэффициент отражения по входу в рабочей полосе частот не превышает -9 дБ, коэффициент

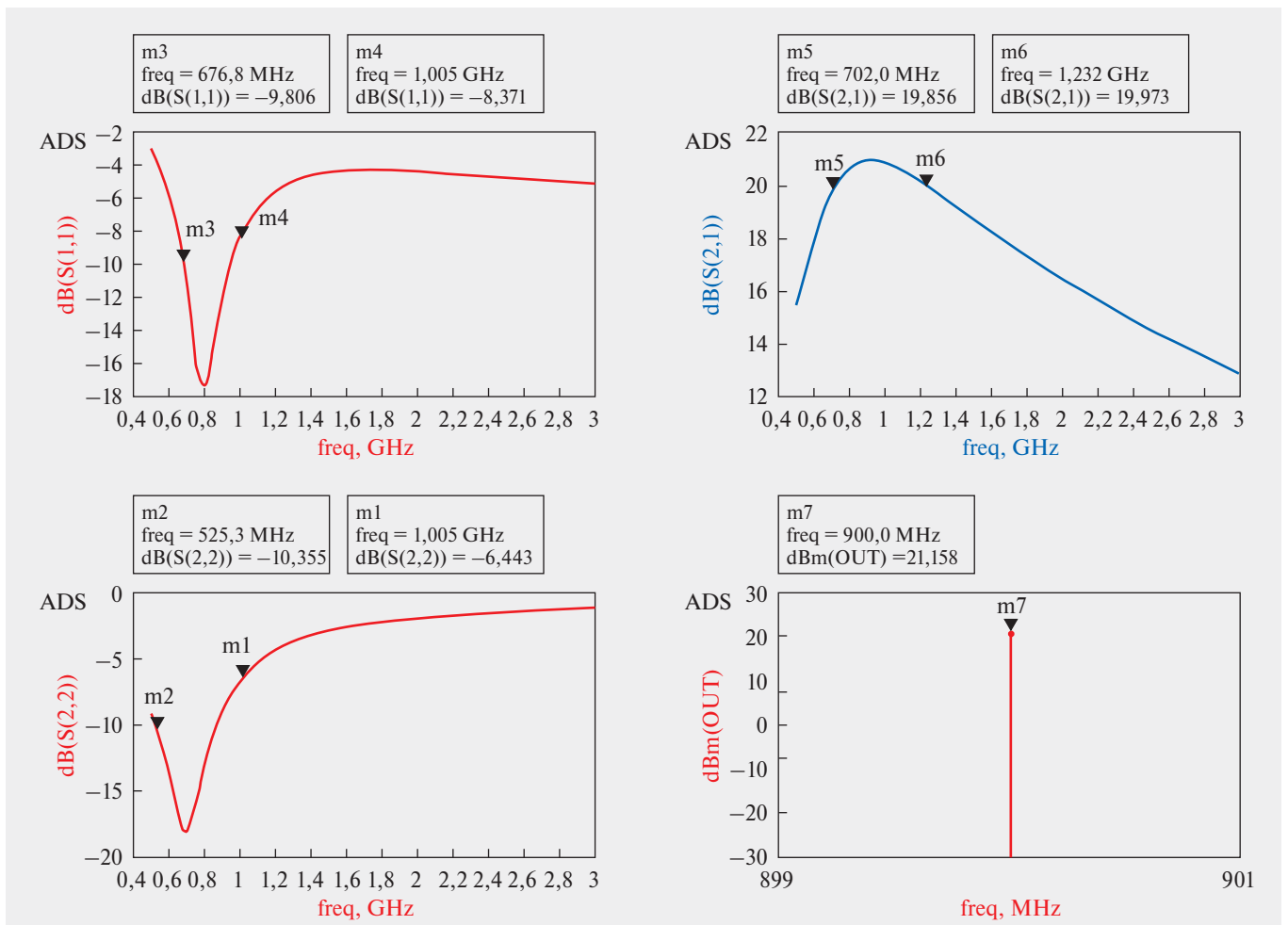


Рис. 2. S-параметры и выходная мощность сигнала после усилителя

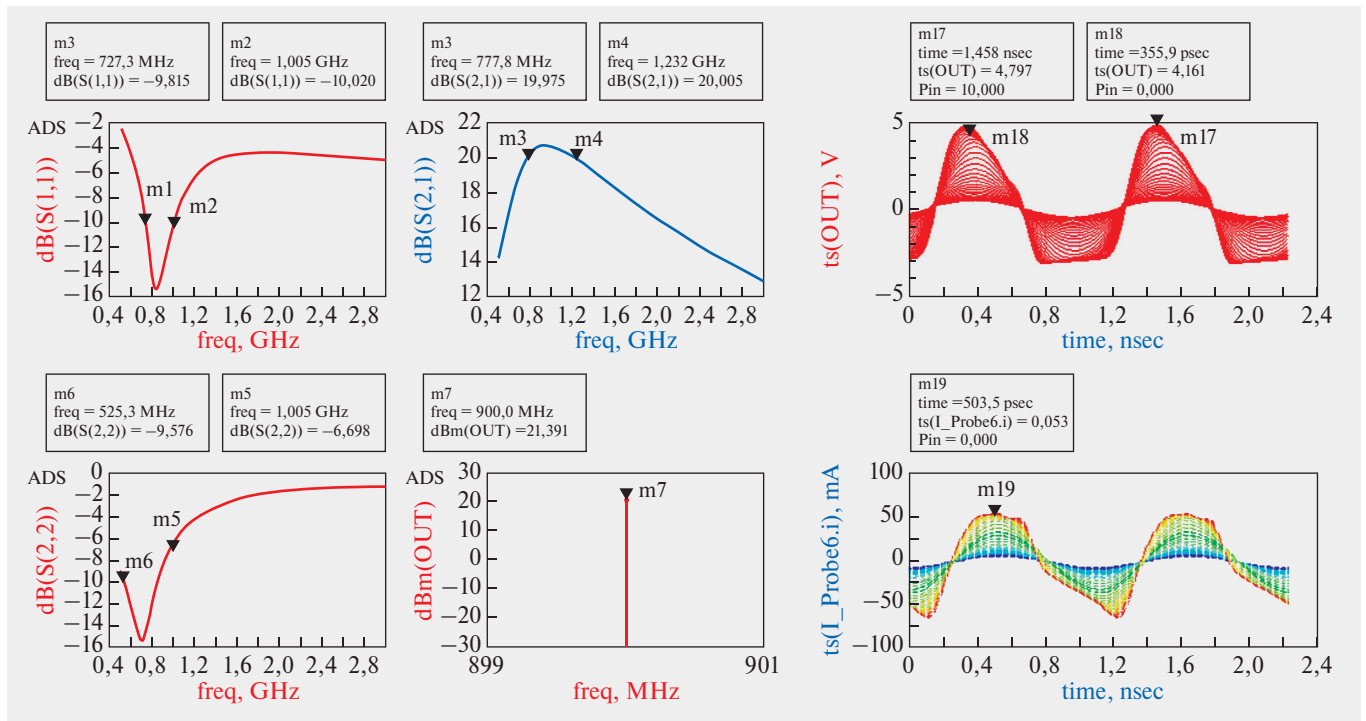


Рис. 3. Результаты моделирования схемы с использованием моделей реальных компонентов

усиления данной схемы в рабочей полосе частот выше 20 дБ.

В результате данных этапов проектирования была разработана схема усилителя мощности для систем связи NB-IoT и LoRaWAN.

Следующим этапом проектирования проводился подбор и замена идеальных компонентов на реальные модели компонентов из PDK IHP SG13. По результатам данного этапа будет проводиться сравнение рабочих характеристик усилителя мощности на идеальных и на реальных компонентах. Основной идеей данного сравнения является то, что при моделировании схемы с реальными компонентами будут учитываться паразитные составляющие, влияющие на рабочие характеристики усилителя мощности. В результате моделирования схемы с реальными компонентами были получены следующие графики, представленные на рисунке 3.

При сравнении рабочих характеристик усилителя мощности на основе идеальных и реальных компонентов, представленных на рисунках 2 и 3 соответственно, можно увидеть незначительное изменение характеристик. Однако данное изменение практически не влияет на работу устройства в рабочей полосе частот. Также, на рисунке 3 представлены осциллограммы напряжений и токов на выходе устройства. По результатам данного моделирования можно говорить о том, что при проек-

тировании усилителя мощности класса АВ для систем связи NB-IoT на основе реальных компонентов возможны минимальные отклонения рабочих параметров от схемы с идеальными компонентами.

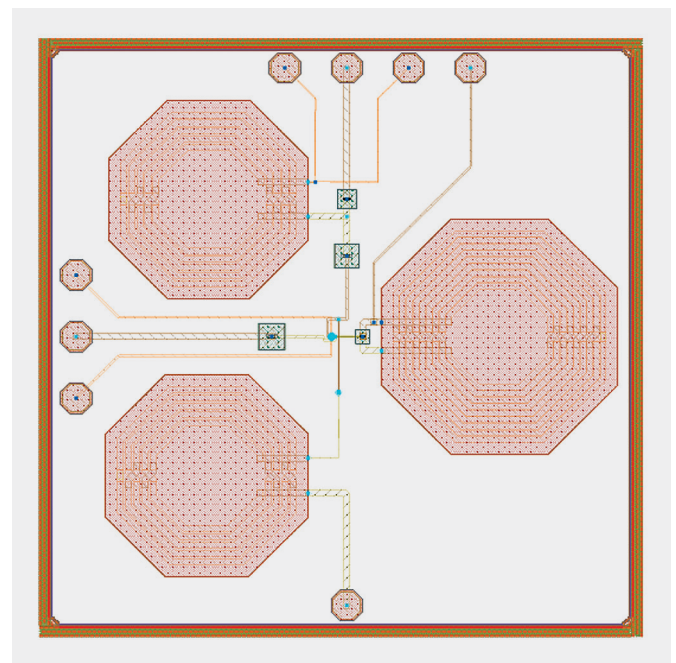


Рис. 4. Топология интегральной схемы усилителя мощности класса АВ

На заключительном этапе проектирования усилителя мощности необходимо создать топологию интегральной микросхемы. Создание топологии производилось на основе готовых компонентов из PDK SG13S компании INP. Для соединения сигнальных цепей были использованы 2 верхних уровня металлизации. Для соединения цепей питания и заземления – 5 уровень металла. В результате проектирования была получена следующая интегральная схема, представленная на рисунке 4.

Размеры данной интегральной схемы составляет 1,5 × 1,5 мм.

ИССЛЕДОВАНИЕ СХЕМЫ УСИЛИТЕЛЯ МОЩНОСТИ

Помимо основных характеристик усилителя мощности существенную роль играют и другие параметры. Для удовлетворения требованиям к усилителям мощности систем связи NB-IoT необходимо исследовать рабочие характеристики схемы и провести соответствие с требуемыми параметрами.

Одним из наиболее значимых параметров в усилителях мощности является точка компрессии по уровню 1 дБ (P1 dB). Данная точка показывает разницу в 1 дБ между теоретической линейной областью усиления и реальной выходной мощностью [4]. Для нахождения данной точки при моделировании схемы в САПР ADS 2017 необходимо воспользоваться симуляцией методом гармонического баланса при изменяющемся уровне входной мощности. Для этого необходимо задать моделирование при различных уровнях входной мощности. В результате моделирования удалось получить значения, представленные на рисунке 5.

На рисунке 5 определена выходная мощность усилителя. Значение курсора m8 установлено на уровень на 1 дБ меньше, чем теоретическая выходная мощность в области линейного усиления. Таким образом, на данном графике была определена точка компрессии по уровню 1 дБ.

Одним из показателей эффективности усилителя мощности является эффективность с добавленной мощностью (PAE) – это показатель для оценки эффективности усилителя мощности, коэффициента усиления схемы. Данный показатель рассчитывается по следующей формуле [16]:

$$PAE = 100 \frac{P_{OUT} - P_{IN}}{P_{DC}}, \quad (1)$$

где P_{OUT} – выходная мощность (Вт), P_{IN} – входная мощность (Вт), P_{DC} – мощность, подводимая от источника питания (Вт).

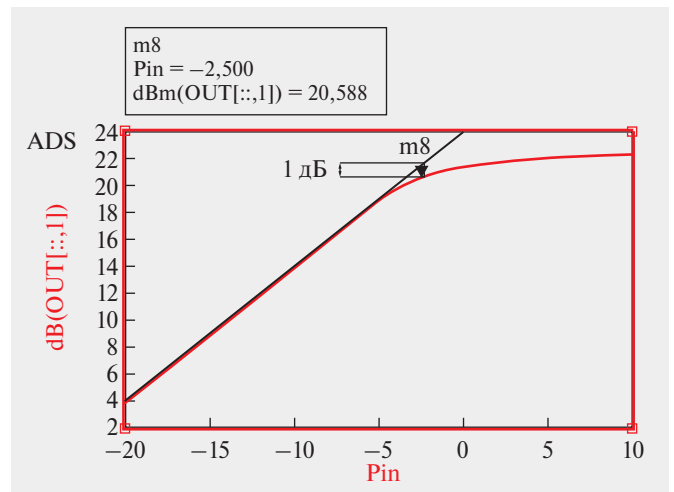


Рис. 5. Точка компрессии по уровню 1 дБ

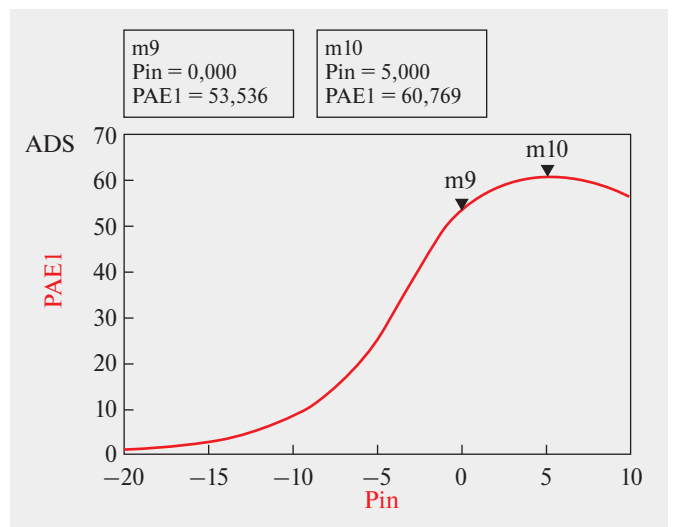


Рис. 6. Результаты вычисления значения PAE при различных уровнях входной мощности

Для расчета значения PAE в САПР ADS 2017 существует отдельная расчетная система, которая основывается на подсчете мощностей посредством пересчета значений напряжений и токов. В результате моделирования схемы были получены значения PAE, представленные на рисунке 6.

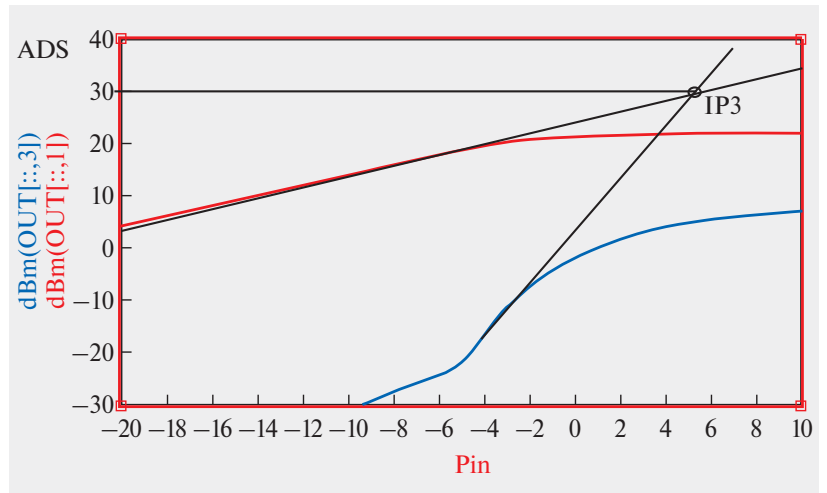
Исходя из значений на рисунке 6, можно сделать вывод о том, что максимальная эффективность усилителя мощности в 60,7% достигается при уровне входной мощности в 5 дБм. При входном сигнале в 0 дБм, обычно уровень которых генерируется на выходе смесителя, значение PAE составляет 53,5%.

Для проведения оценки линейности усилителя мощности необходимо рассчитать параметр OIP3. OIP3 – точка пересечения 3-го порядка по выходу. Данная точка характеризует гипотетическую

Рис. 7. Результаты моделирования для нахождения IP3

ситуацию, когда амплитуда интермодуляционных продуктов 3-го порядка совпадают с амплитудой основного сигнала [17]. Данная характеристика определяет линейность схемы усиления. Для нахождения OIP3 воспользуемся графиком, представленным на рисунке 7.

Из данного графика следует, что значение OIP3 примерно составляет 30 дБм.



ИССЛЕДОВАНИЕ СХЕМЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ПУЛЬСАЦИЯМ НАПРЯЖЕНИЯ ПИТАНИЯ

В качестве источника питания в схемах обычно используют DC-DC преобразователи. Характеристики данных устройств таковы, что на выходе получается не гладкий сигнал, а сигнал с различным уровнем пульсаций напряжения. Частота и амплитуда данных пульсаций зависит от ряда таких факторов как: частота ШИМ контроллера, скважность импульсов, напряжение питания,

с данным источником питания, были получены следующие графики.

На рисунке 8 видно, что вносимые из-за пульсаций питания искажения вносят крайне малый вклад в нелинейность усилителя. Маркер m1 показывает уровень вносимых спектральных искажений. Для более наглядного представления нелинейных искажений, вносимых пульсациями источника, увеличим амплитуду пульсаций до 0,5 В. В результате моделирования получим следующие графики, представленные на рисунке 9.

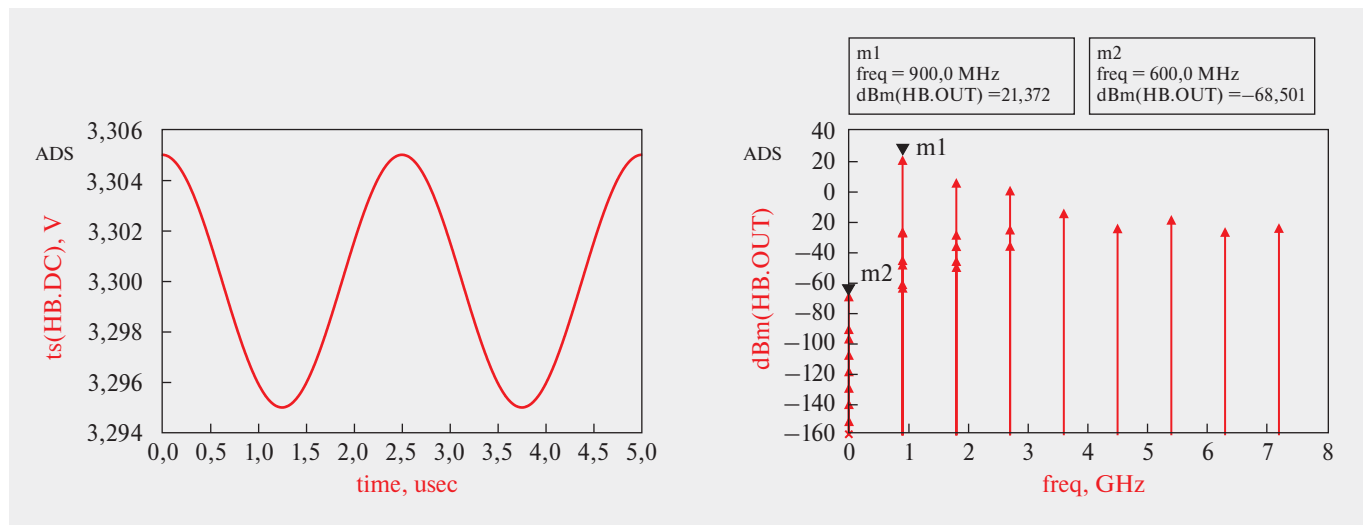


Рис. 8. Результаты моделирования с источником питания XC9235 [18]

схемы выравнивания пульсаций. В качестве примера промоделируем поведение работы DC-DC преобразователя XC9235 [18]. В даташите данного преобразователя были даны следующие характеристики: частота пульсаций 400 кГц, амплитуда пульсаций 5 мВ. В результате моделирования

Исходя из данных, полученных в ходе моделирования при напряжении пульсаций 0,5 В, можно рассчитать коэффициент паразитной амплитудной модуляции по следующей формуле:

$$M = 100 \frac{V_{max} - V_{min}}{V_{max} + V_{min}}, \quad (4)$$

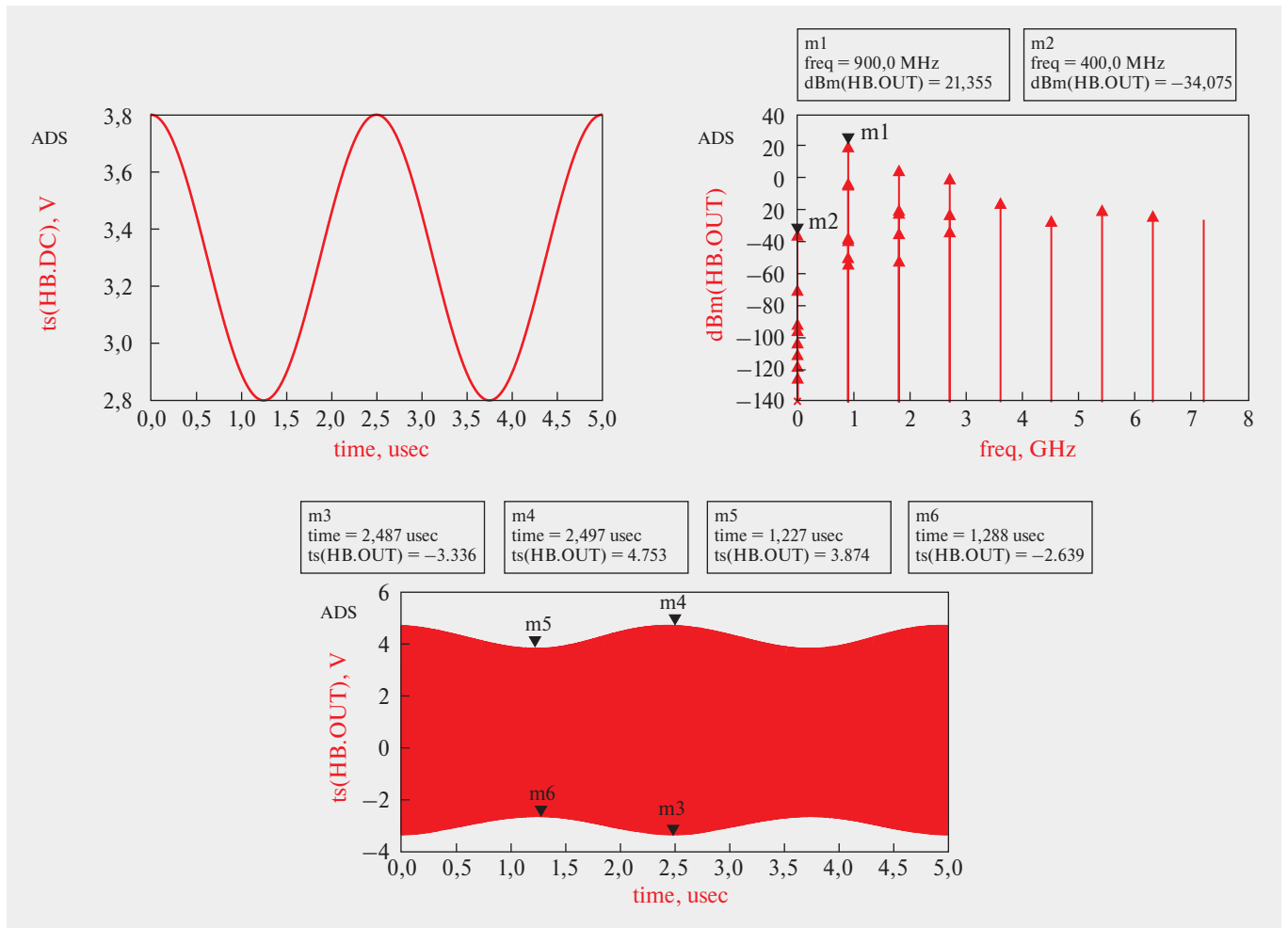


Рис. 9. Результаты моделирования при напряжении пульсаций 0,5 В

где V_{max} – точка максимальной положительной амплитуды, V_{min} – точка минимальной отрицательной амплитуды.

Для нахождения данных значений необходимо сделать поправку на смещение напряжения от нулевого уровня. Для этого воспользуемся формулами (4-5).

$$V_{max} = \frac{V_{max1} + |V_{max2}|}{2} \quad (5)$$

$$V_{min} = \frac{V_{min1} + |V_{min2}|}{2} \quad (6)$$

где $|V_{max2}|$ – точка максимальной отрицательной амплитуды, V_{min1} – точка минимальной положительной амплитуды, V_{max1} – точка максимальной положительной амплитуды, $|V_{min2}|$ – точка минимальной отрицательной амплитуды.

Подставляя значения, представленные на графике из рисунка 9, получаем, что $V_{max} = 4,0445$ В

и $V_{min} = 3,256$ В. Подставляя полученные значения в формулу (4), получаем:

$$M = 100 \times \frac{4,0445 - 3,256}{3,696 + 3,605} = 10,79\%.$$

Значение паразитной амплитудной модуляции, рассчитанное по формулам 4-6, является недопустимым для усилителей мощности. Поэтому, для снижения уровня пульсаций применяют конденсаторы больших емкостей для их сглаживания.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ СХЕМЫ УСИЛИТЕЛЯ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ НАПРЯЖЕНИЯ ПИТАНИЯ

При работе системы связи NB-IoT базовая станция пересылает маркеры уровня принимаемого сигнала от пользовательского оборудования. При малых дистанциях между базовой станцией и абонентским оборудованием может потребоваться снижение

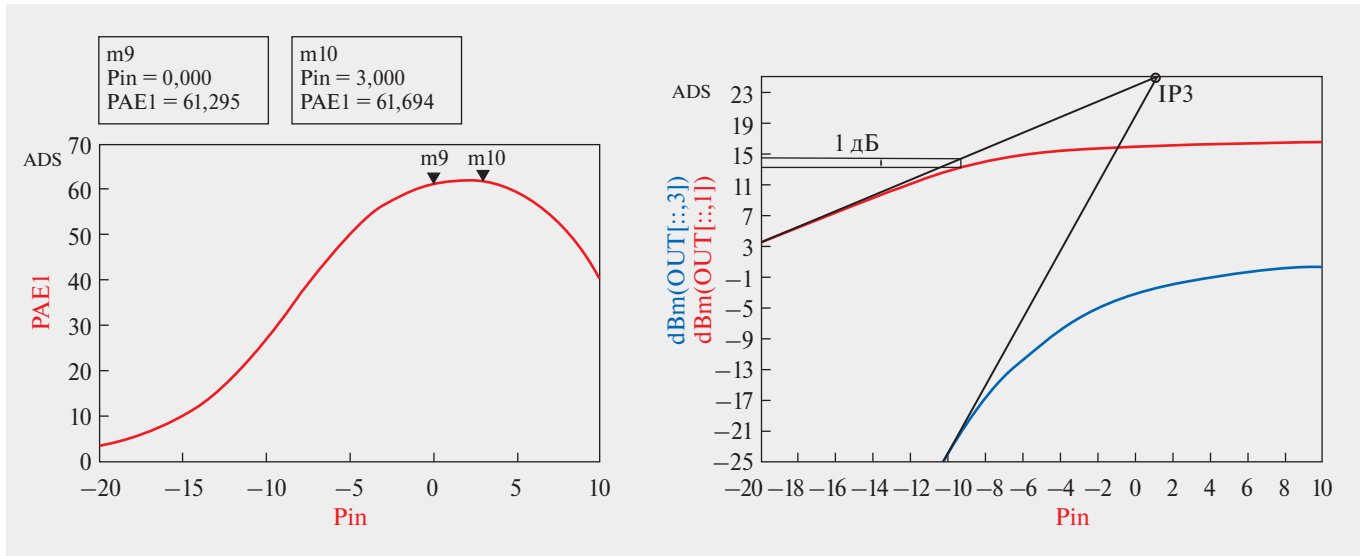


Рис. 10. Выходная мощность основной и гармоники 3-порядка и PAE

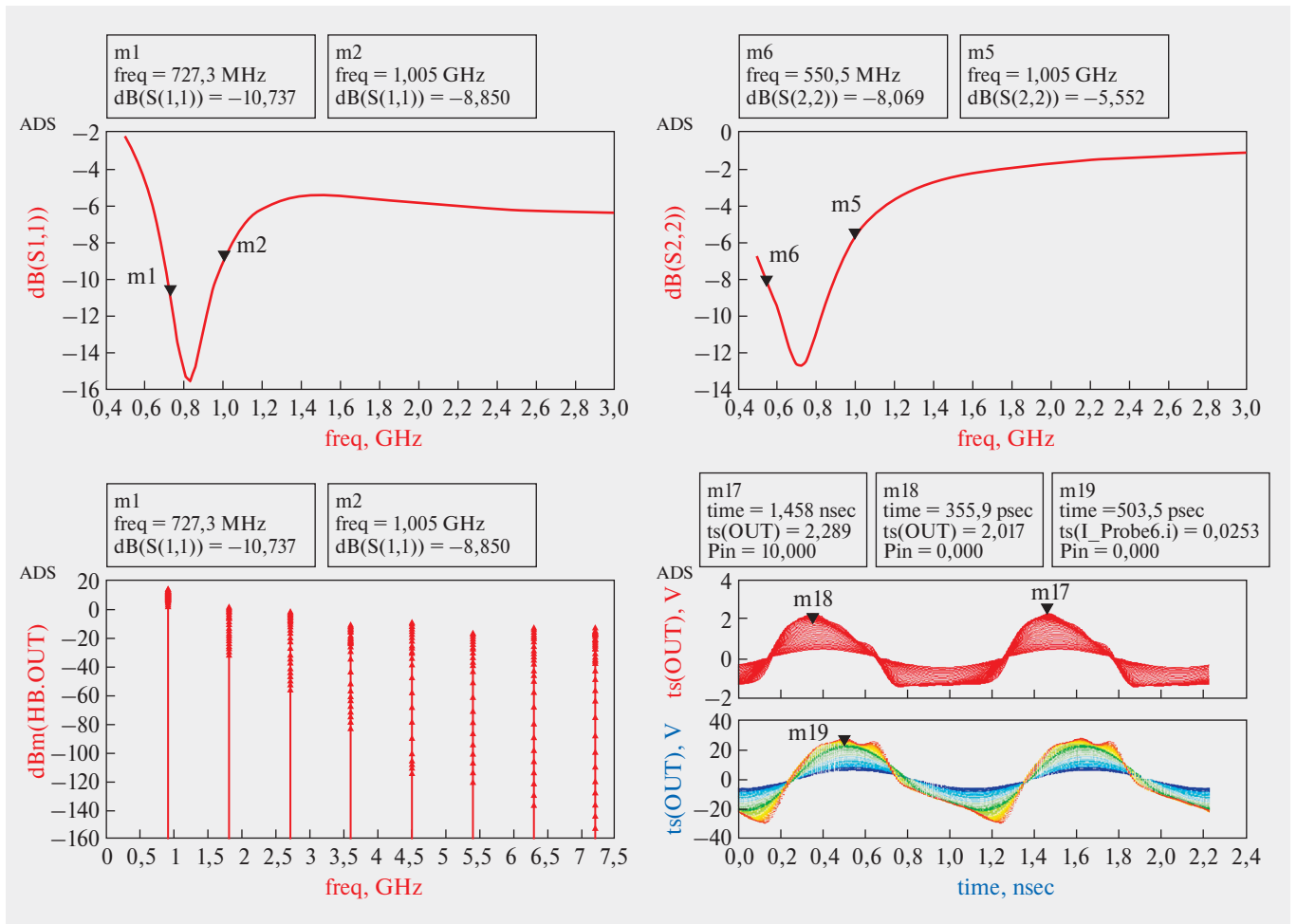


Рис. 11. Результаты моделирования, полученные в ходе работы схемы с уменьшенным напряжением питания

выходной мощности сигнала. А ввиду того, что за увеличение мощности радиочастотного сигнала отвечает усилитель мощности, необходимо предусмотреть методы управления выходной мощностью. Однако, как представлено на рисунках 5–6, при уменьшении входной мощности усилитель не сохраняет свои рабочие параметры, которые он должен поддерживать, чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к системам связи NB-IoT. Поэтому, для сохранения рабочих параметров, удовлетворяющих требованиям систем NB-IoT, был произведен поиск методов по обеспечению данных параметров для уменьшения коэффициента усиления схемы. В ходе моделирования схемы на источнике питания было установлено 3,3 В. При данном напряжении питания данная схема обеспечивает коэффициент усиления не меньше 20 дБ в рабочей полосе частот. Для оценки воздействия снижения напряжения на источнике питания было проведено моделирование. Уменьшенное значение напряжения питания составляло 1,65 В. Результаты моделирования представлены на рисунках 10–11.

На рисунке 10 справа представлены зависимости уровней выходной мощности основного сигнала и уровень интермодуляционных продуктов 3-го порядка от входной мощности и составляет 25 дБм. Из данного графика следует, что точка компрессии по уровню 1 дБ составляет 14,9 дБ.

Также на рисунке 10 справа представлен график PAE в зависимости от входной мощности. На основании данных из графика можно говорить о том, что, если требуемая выходная мощность уменьшится, за счет этого можно увеличить эффективность схемы при том же уровне входной мощности и, соответственно, снизить уровень энергопотребления.

На основании результатов моделирования усилителя мощности с уменьшенным напряжением питания, были получены следующие характеристики: уровень выходной мощности 14 дБм, коэффициент отражения по входу – ниже –9 дБ в рабочей полосе частот, эффективность с добавленной мощностью (PAE) – 61%, точка компрессии по уровню 1 дБ – 14,9 дБм, точка пересечения интермодуляционных компонентов 3-го порядка (OIP3) – 25 дБм, напряжение питания в режиме с пониженным напряжением – 1,65 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных, полученных в ходе анализа источников литературы, был выбран класс АБ усилителя, отвечающего необходимым требованиям. Исследование различных архитектур данного

класса привело к пониманию необходимости проектирования собственной схемы усилителя для связи NB-IoT и LoRaWAN.

В ходе проектирования схемы усилителя в САПР ADS 2017 производилось согласование, выбор реактивной нагрузки, оптимизация выходных рабочих характеристик устройства.

Проведение исследования данной схемы на устойчивость к влияниям пульсаций источника напряжения питания показало, что при использовании реального источника питания [18] рабочие характеристики данной схемы продолжают удовлетворять требованиям. Исследование необходимости уменьшения выходной мощности в усилителе мощности показало, что при снижении напряжения с 3,3 В на 1,65 В схема уменьшает выходную мощность, увеличивает значение эффективности с добавлением мощности (PAE) и сохраняет условия выполнения требований к системам связи NB-IoT и LoRaWAN.

В дальнейшем планируется встроить полученный усилитель мощности в модель передатчика NB-IoT или LoRaWAN и исследовать рабочие характеристики усилителя при работе в системе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ghorbani A.R. and Ghaznavi-Ghoushchi M.B.** “A 35.6dB, 43.3% PAE class E differential power amplifier in 2.4GHz with cross coupling neutralization for IoT applications,” 2016 24th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE), Shiraz, 2016, pp. 490–495.
2. **Wright, Peter & Roff, Chris & Williams, T & Lees, Jonathan & Benedikt, J & Tasker, Paul.** (2008). RF power amplifier design for high-efficiency applications. Proc SPIE. 10.1117/12.801890.
3. **Yin Y., Xiong L., Zhu Y., Chen B., Min H. and Xu H.** “A compact dual-band digital doherty power amplifier using parallel-combining transformer for cellular NB-IoT applications,” 2018 IEEE International Solid – State Circuits Conference – (ISSCC), San Francisco, CA, 2018, pp. 408–410.
4. **Zhao, Chenyuan & Liu, Jian & Shen, Fangyang & Yi, Yang.** (2015). Low power CMOS power amplifier design for RFID and the Internet of Things. Computers & Electrical Engineering. 52. 10.1016/j.compeleceng.2015.06.006.

5. **Fuhrmann J., Moreira J., Oßmann P., Springer A., Weigel R. and Pretl H.** "A 15-bit 28 nm CMOS fully-integrated 1.6W digital power amplifier for LTE IoT," ESSCIRC2017-43rd IEEE European Solid-State Circuits Conference, Leuven, 2017, pp. 199-202.
6. **Andrei Grebennikov**, Ph.D. RF and Microwave Power Amplifier Design, Second Edition (McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto, 2015).
7. **Malik W.A., Sheta A.F.A. and Elshafiey I.** "An energy efficient power amplifier module for wireless nodes of cellular IoT," 2017 8th International Conference on Information Technology (ICIT), Amman, 2017, pp. 644-647.
8. **Cui J., Zhang K. and Tian T.** "A dual-level and dual-band class-D CMOS power amplifier for iot applications," 2013 IEEE 11th International New Circuits and Systems Conference (NEWCAS), Paris, 2013, pp. 1-4.
9. **Ali A., Haider S.W., Shah and Iqbal K.** "Design of an Efficient Single-Stage and 2-Stages Class-E Power Amplifier (2.4GHz) for Internet-of-Things," 2018 International Conference on Frontiers of Information Technology (FIT), Islamabad, Pakistan, 2018, pp. 111-116.
10. **Hur J., Lee O., Lee C., Lim K. and Laskar J.** "A Multi-Level and Multi-Band Class-D CMOS Power Amplifier for the LINC System in the Cognitive Radio Application," in IEEE Microwave and Wireless Components Letters, vol. 20, no. 6, pp. 352-354, June 2010.
11. **Park J. S., Hu S., Wang Y. and Wang H.** "A Highly Linear Dual-Band Mixed-Mode Polar Power Amplifier in CMOS with An Ultra-Compact Output Network," in IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 51, no. 8, pp. 1756-1770, Aug. 2016.
12. **Hu S., Kousai S., Park J.S., Chlieh O.L. and Wang H.** "Design of A Transformer-Based Reconfigurable Digital Polar Doherty Power Amplifier Fully Integrated in Bulk CMOS," in IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 50, no. 5, pp. 1094-1106, May 2015.
13. **Kang D., Choi J., Kim D., Yu D., Min K. and Kim B.** "30.3% PAE HBT Doherty power amplifier for 2.5~2.7 GHz mobile WiMAX," 2010 IEEE MTT-S International Microwave Symposium, Anaheim, CA, 2010, pp. 796-799.
14. **Moon J. et al.** "100 MHz-8 GHz linear distributed GaN MMIC power amplifier with improved power-added efficiency," 2017 IEEE Topical Conference on RF/Microwave Power Amplifiers for Radio and Wireless Applications (PAWR), Phoenix, AZ, 2017, pp. 40-43.
15. **Wu R., Lopez J., Li Y. and Lie D. Y.C.** "A SiGe bipolar-MOSFET cascode power amplifier with improved linearity for low-power broadband wireless applications," 2013 IEEE Topical Conference on Power Amplifiers for Wireless and Radio Applications, Santa Clara, CA, 2013, pp. 22-24.
16. Handbook of RF and microwave power amplifiers edited by John Walker. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2012.
17. Eroglu, Abdullah. (2015). Introduction to RF Power Amplifier Design and Simulation. 10.1201/9781315215297.
18. 600mA Driver Tr. Built-In, Synchronous Step-Down DC/DC Converters. Datasheet XC9235.

МЕТОД КОРРЕКЦИИ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА ОСНОВЕ УСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО АНАЛОГО-ЦИФРОВОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

► Е.О. Белоусов, Д.В. Кочетков, К.М. Моленкамп, А.В. Эннс
АО «НИИМЭ»

В статье предложен метод коррекции нелинейности параллельного аналого-цифрового преобразователя с использованием усреднения. Предложенный метод заключается в последовательной подстройке смещения нуля каждого компаратора, при этом процедура подстройки повторяется несколько раз для каждого компаратора для уменьшения влияния случайных срабатываний защелки. Проведены серии моделирований с использованием статистических методов АЦП с применением и без применения схемы коррекции для определения степени подавления нелинейностей. Предложенный метод позволяет уменьшить интегральную и дифференциальную нелинейности с 1,25 МЗР до 0,25 МЗР при величине МЗР 3,9 мВ и приведенном к входу смещении нуля предусилителей 2 мВ. Предложена электрическая схема широкополосного КНИ предусилителя с цифровой подстройкой смещения нуля.

FLASH ADC NONLINEARITY CORRECTION METHOD WITH AVERAGING

E.O. Belousov, D.V. Kochetkov, K.M. Molenkamp, A.V. Enns
«MERI», SC

This paper presents the method for nonlinearity correction with averaging for flash ADC. The proposed method consists in sequentially adjusting the zero offset of each comparator, while the adjustment procedure is repeated several times for each comparator to reduce the influence of random latch triggering. A series of simulations was carried out using statistical methods of the ADC with and without the use of a correction scheme to determine the degree of suppression of nonlinearities. The proposed method reduces the integral and differential nonlinearities from 1.25 LSB to 0.25 LSB with an LSB of 3.9 mV while a pre-amplifier has input-referred zero offset of 2 mV. An electrical circuit of a broadband SOI preamplifier with digital zero offset tuning is proposed.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время высокоскоростные аналого-цифровые преобразователи являются важной составляющей устройств обработки данных. Увеличение быстродействия цифровых блоков в составе устройств, на вход которых поступает аналоговый сигнал, ограничивается скоростью АЦП на входе такого устройства. Одним из распространенных видов быстродействующих преобразователей является

параллельный АЦП. Его преимуществами являются малая задержка между входом и появлением соответствующего кода на выходе, высокая потенциальная скорость преобразования за счет использования только одного тактового импульса на один код и относительная простота архитектуры [1]. Недостатками такого типа преобразователей являются ограниченная максимальная разрядность, поскольку в составе схемы должно быть 2^{N-1} компа-

раторов, увеличение разрядности выше 8 бит, как правило, приводит к неприемлемой площади кристалла и потребляемой мощности [2]. Кроме того, предусилители на полевых транзисторах в составе компараторов обладают невысокой полосой по сравнению с биполярными аналогами, что требует увеличения режимного тока предусилителей для достижения сравнимой с биполярными схемами полосы, а эффекты короткого канала глубокосубмикронных транзисторов [3] ограничивают усиление предусилителей и чувствительность компараторов. При этом рассогласование входных транзисторов входной дифференциальной пары предусилителей может привести к высокой статической нелинейности передаточной характеристики АЦП и к уменьшению эффективной разрядности, поскольку смещение нуля компараторов становится сравнимым с величиной младшего значащего разряда при уменьшении напряжении питания и опорного напряжения. Для уменьшения рассогласования требуется увеличивать геометрические размеры входной дифференциальной пары транзисторов, что приводит к увеличению паразитных емкостей и к увеличению необходимого тока смещения для сохранения высокого быстродействия, что увеличивает итоговую потребляемую мощность.

Широко распространенные методы [4, 5] коррекции ошибок преобразования с исправлением пузырьковых ошибок и кода Грея в основном исправляют ошибки, возникающие по причине неопределенности срабатывания или метастабильности защелки компаратора [6] при высоких тактовых частотах и быстрых изменениях входного сигнала, однако они не позволяют значительно улучшить статическую линейность преобразователя, которая непосредственно влияет на эффективное количество разрядов АЦП. В других работах [7] предложено использовать компараторы с автокомпенсацией смещения нуля [8], однако это накладывает повышенные требования к быстродействию предусилителей, поскольку автокомпенсация смещения нуля занимает половину периода тактирования, и на отслеживание и усиление входного сигнала остается только полпериода.

В данной работе представлен метод коррекции рассогласования предусилителей компараторов в составе 8-разрядного параллельного АЦП, спроектированного по технологии КНИ 0,18 мкм, с напряжением питания 1,8 В, который позволяет использовать входные транзисторы меньшего размера для увеличения быстродействия и уменьшения мощности. Процедура коррекции выполняется

один раз при запуске АЦП, при этом проводится последовательная коррекция всех 255 компараторов, 16 тактов на компаратор. В состав блока управления коррекции входит блок усреднения, который позволяет повысить устойчивость схемы коррекции к случайным срабатываниям компараторов под воздействием шума на входе и выходе предусилителей. Оценка величины нелинейности (НЛ) АЦП без коррекции и с использованием коррекции производилась при помощи поведенческих моделей аналоговых и цифровых блоков. Интегральная и дифференциальная нелинейности (ИНЛ и ДНЛ) преобразователя с опорным напряжением 1 В без коррекции составляет в среднем 1,3 МЗР, при этом схема коррекции позволяет уменьшить эти величины до 0,25 МЗР.

АРХИТЕКТУРА ПАРАЛЛЕЛЬНОГО АЦП И МЕТОД КОРРЕКЦИИ

Основными составляющими блоками параллельного АЦП являются формирователь опорных напряжений, блоки компараторов, блоки коррекции пузырьковых ошибок с использованием кода Грея [9], декодер термометрического кода. Для улучшения статической нелинейности АЦП в состав схемы добавлен блок коррекции статической НЛ, архитектура предложенного АЦП показана на рис. 1. Генератор опорных уровней состоит из резистивного делителя с 255 выходами, используются поликремниевые резисторы р-типа. Разделение компараторов на блоки по 64 соответствует аналогичной группировке компараторов в топологии кристалла. Декодер двоичного кода коммутирует код с верхнего или нижнего кодера Грея в зависимости от заполнения нижнего декодера, после чего добавляет старший бит в зависимости от того, с какого кодера был коммутирован код.

В основе метода коррекции лежит процесс подстройки каждого из 255 компараторов. Предложенная ячейка компаратора с подстройкой показана на рис. 2. Ячейка состоит из регенеративной защелки архитектуры StrongARM [10], предусилителя (ПУ) с цифровой подстройкой смещения нуля, коммутатора входного сигнала и блока управления коррекцией с усреднением. Дифференциальное смещение нуля на выходе предусилителя зависит от кода коррекции, нулевому коду соответствует смещение $-V_{trim}$, максимальному коду $+V_{trim}$. Диапазон подстройки подбирается, исходя из данных о технологическом разбросе используемого техпроцесса, а также размеров входных транзисторов. В данной работе стандартное отклонение приведенного

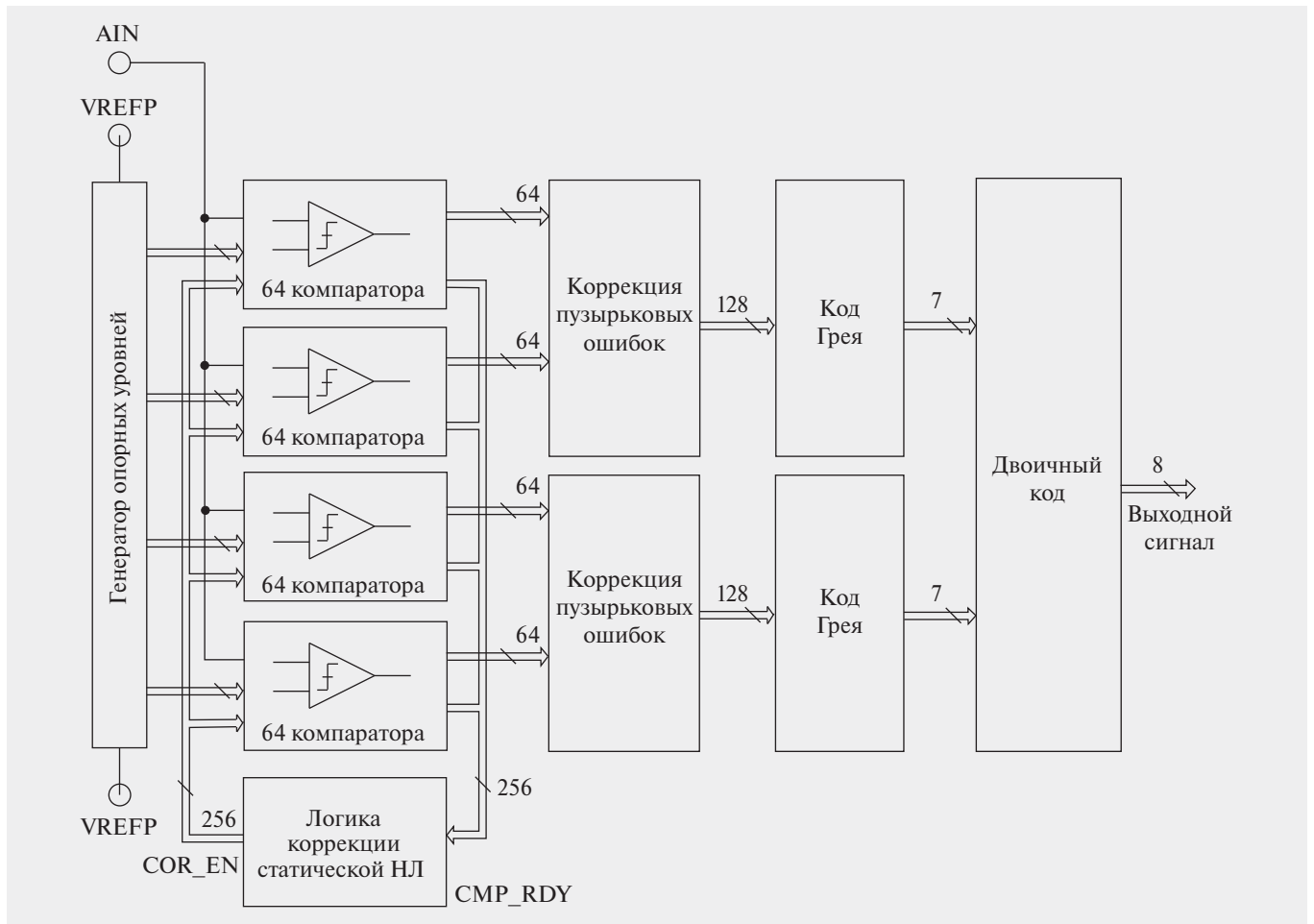


Рис. 1. Архитектура предложенного параллельного АЦП с коррекцией.

к входу смещения нуля предусилителя принято равным 2 мВ при математическом ожидании 0 мВ, разброс смещения нуля рассчитан на основании распространенной модели рассогласования [11], при параметре A_{VT} , равном 3,7 мВ/мкм, и A_{β} равном 0,9%/мкм, площади затворов входных транзисторов равны 32 мкм². Исходя из этого, величины максимальной перестройки предусилителей были выбраны равными трем стандартным отклонениям, т.е. ±6 мВ, при этом смещение нуля предусилителя будет меньше диапазона перестройки в 99,7% случаев.

Процесс коррекции происходит следующим образом: блок логики коррекции на рисунке 1 последовательно подает на каждый из 255 компараторов сигнал начала коррекции COR_EN, переключение этого сигнала происходит при поступлении на блок логики сигнала окончания процедуры коррекции CMP_RDY с ячейки компаратора. Блок управления коррекцией ячейки на рис. 2 начинает работу при подаче вход COR_EN логической единицы.

Блок управления переключает коммутатор в режим замыкания обоих входов предусилителя на опорный сигнал с блока формирователя. Поскольку смещение нуля предусилителя зависит от синфазного входного сигнала, то подстройку нужно совершать при соответствующем каждому компаратору опорном напряжении. В начальный момент времени выходы предусилителя максимально разбалансированы, далее блок управления перебирает все коды коррекции и отслеживает выход компаратора, как показано на временной диаграмме на рис. 3. При переборе кодов подстройки разность напряжений на выходах предусилителя уменьшается, при некотором коде разность станет больше нуля, в результате чего выход защелки переключится из логического нуля в единицу. Цифровой сигнал коррекции предусилителя будет равен максимальному коду, при котором защелка еще не переключилась из нуля в единицу. На корректность работы схемы подстройки может повлиять тепловой шум на входе и выходе предусилителя, который может привести

к переключению защелки при неправильном коде. Для минимизации влияния шума блок управления коррекцией проводит процедуру подстройки четыре раза, запоминает каждый из полученных кодов коррекции, после чего вычисляет среднее арифметическое этих кодов в целочисленном и десятичном виде, что является итоговым кодом коррекции. Увеличение количества усреднений позволяет увеличить степень подавления шума, однако при этом увеличивается количество тактов работы, необходимых для коррекции.

Для дальнейшего уменьшения потребляемой мощности и уменьшения времени подстройки АЦП возможно применять метод интерполяции [12], за счет которого количество предусилителей уменьшается в два раза, схема ячейки компаратора с активной интерполяцией показана на рис. 4. За счет соединения инвертирующего входа одной из защелок с инвертирующим выходом компаратора следующей ячейки создается дополнительный уровень квантования. Целесообразность использования ячеек с интерполяцией и коррекцией будет рассмотрена далее.

СХЕМА ПРЕДУСИЛИТЕЛЯ В СОСТАВЕ ЯЧЕЙКИ КОМПАРАТОРА

Электрическая схема предусилителя в составе ячейки компаратора, выполненного по КНИ технологии, показана на рис. 5. Транзисторы $M_{N1} - M_{N3}$ и $M_{P5} - M_{P8}$ образуют усилитель с диодной нагрузкой с повышенным усилением, а транзисторы $M_{P1} - M_{P4}$ формируют истоковые повторители для обоих входов предусилителя. Кроме того, выходы предусилителя подключены к блоку токов коррекции. Повторители на входах дифференциальной пары необходимы для уменьшения помех в формирователе опорных напряжений.

Механизм формирования помех показан на рис. 6, при подаче на неинвертирующий вход дифференциальной пары быстро изменяющегося напряжения, это напряжение будет повторяться в истоке обоих транзисторов дифференциальной пары, поскольку на инвертирующий вход подается постоянное напряжение [13]. Это приводит к протеканию тока заряда паразитной емкости затвор-исток входного транзистора, величина этого тока заряда определяется общим сопротивлением формирователя опорных напряжений (рис. 6). Ток заряда, протекая через резисторы формирователя, приведет к возникновению импульсов напряжения на каждом из

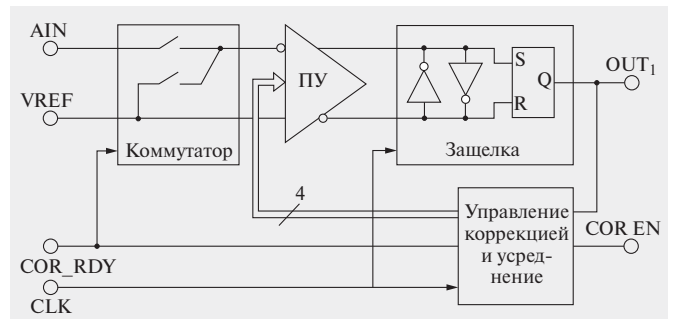


Рис. 2. Ячейка компаратора с коррекцией (РА = ПУ).

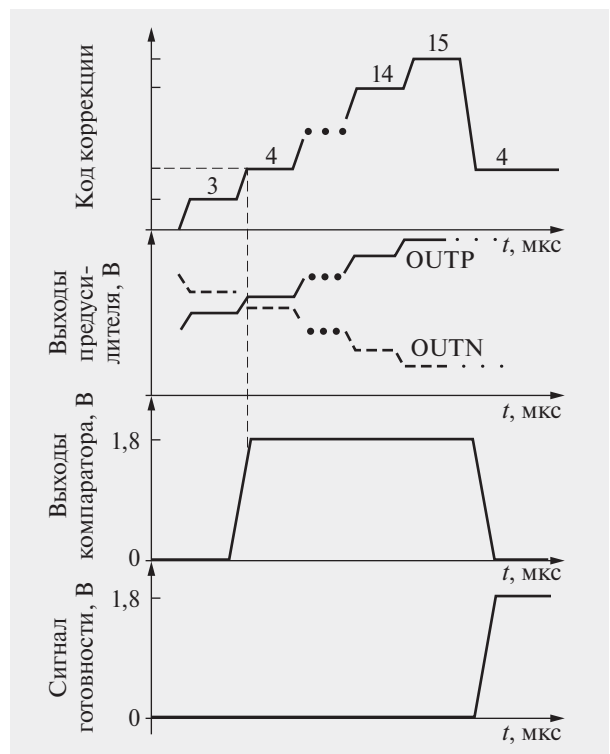


Рис. 3. Временная диаграмма процесса коррекции одной ячейки.

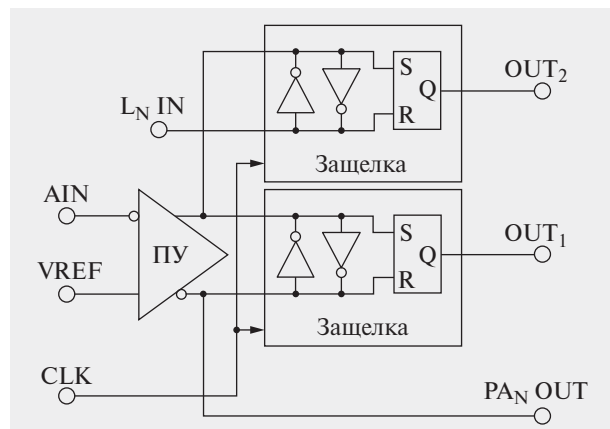


Рис. 4. Схема ячейки компаратора.

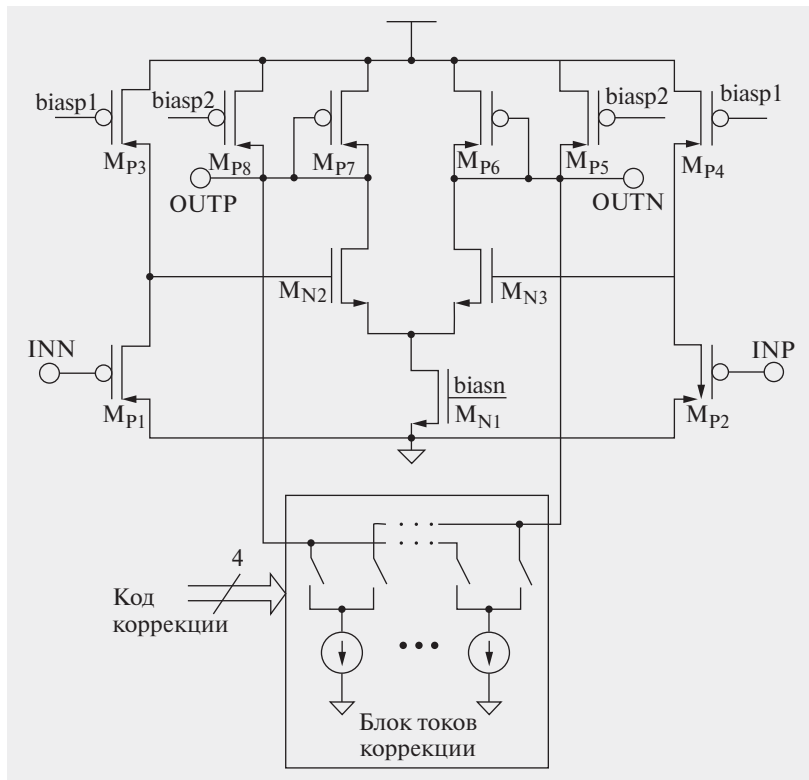


Рис. 5. Электрическая схема предусилителя с подстройкой смещения нуля.

отводов формирователя, что может вызвать ложные срабатывания компараторов, особенно если происходит перезарядка нескольких паразитных емкостей одновременно. Для уменьшения времени и амплитуды импульсов помех можно уменьшать размер входной дифференциальной пары, что приведет к уменьшению входной

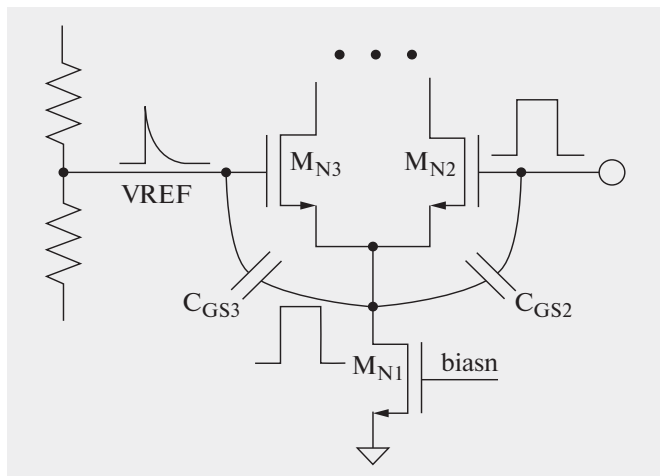


Рис. 6. Механизм возникновения помех в формирователе опорных напряжений.

емкости и ухудшению согласования транзисторов, также возможно увеличивать ток формирователя, однако это увеличивает потребляемую мощность всего АЦП. Другим способом является подключение входных транзисторов дифференциальной пары через повторители, как показано на рис. 4, напряжения входов и выходов повторителя синфазны и имеют примерно одинаковую величину, следовательно, паразитная емкость между входом и выходом повторителей не будет перезаряжаться, и импульсов напряжения в отводах формирователя появляться не будут.

Транзисторы M_{P8} и M_{P5} предназначены для увеличения усиления усилителя с диодной нагрузкой [14]. Как известно [2], усиление по напряжению такого каскада определяется как:

$$K_V = \frac{g_{mN2,3}}{g_{mP6,7}}$$

На затворы M_{P8} и M_{P5} подается такое смещение, чтобы они отводили часть тока нагрузочных транзисторов M_{P7} , M_{P6} , не изменяя при этом рабочей точки на выходах, для этого соотношение токов M_{P8} , M_{P5} , и M_{P7} , M_{P6} должно составлять примерно 1 к 10.

Блок токов коррекции на рис. 5 предназначен для цифровой подстройки смещения нуля предусилителей. В составе блока входят коммутируемые источники тока, которые, согласно цифровому управляющему сигналу, отводят часть режимного тока дифференциальных ветвей на землю, что приводит к возникновению смещения нуля на выходе предусилителя. Источники тока представляют собой 16 транзисторов с постоянным смещением на затворе, при подаче минимального кода коррекции все источники подключаются к положительному выводу, тогда как к отрицательному выводу не подключается ни один источник. С увеличением кода коррекции транзисторы-источники тока по одному отключаются от положительного выхода и подключаются к отрицательному выводу. При режимном токе усилителя 1 мА суммарный ток всех 16 источников должен составлять 6,5 мкА для достижения диапазона перестройки приведенного к входу смещения нуля ± 6 мВ.

ОЦЕНКА НЕЛИНЕЙНОСТИ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО АЦП

Для оценки величины нелинейности передаточной характеристики и преимущества предложенного метода было проведено статистическое моде-

лирование методом Монте-Карло различных архитектур АЦП, таких как: параллельный без коррекции (рис. 7), параллельный с интерполяцией и без коррекции (рис. 8), параллельный с интерполяцией и с коррекцией (рис. 9), параллельный

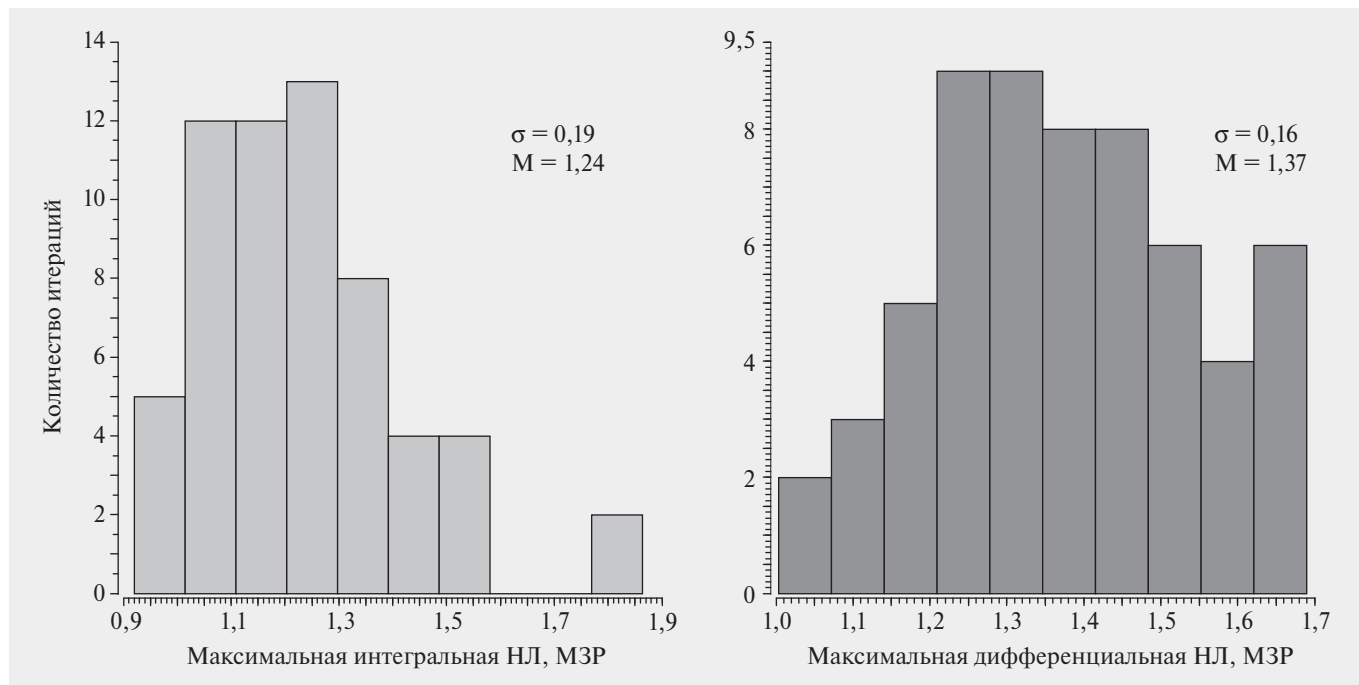


Рис. 7. Гистограмма статической нелинейности АЦП без интерполяции и без коррекции.

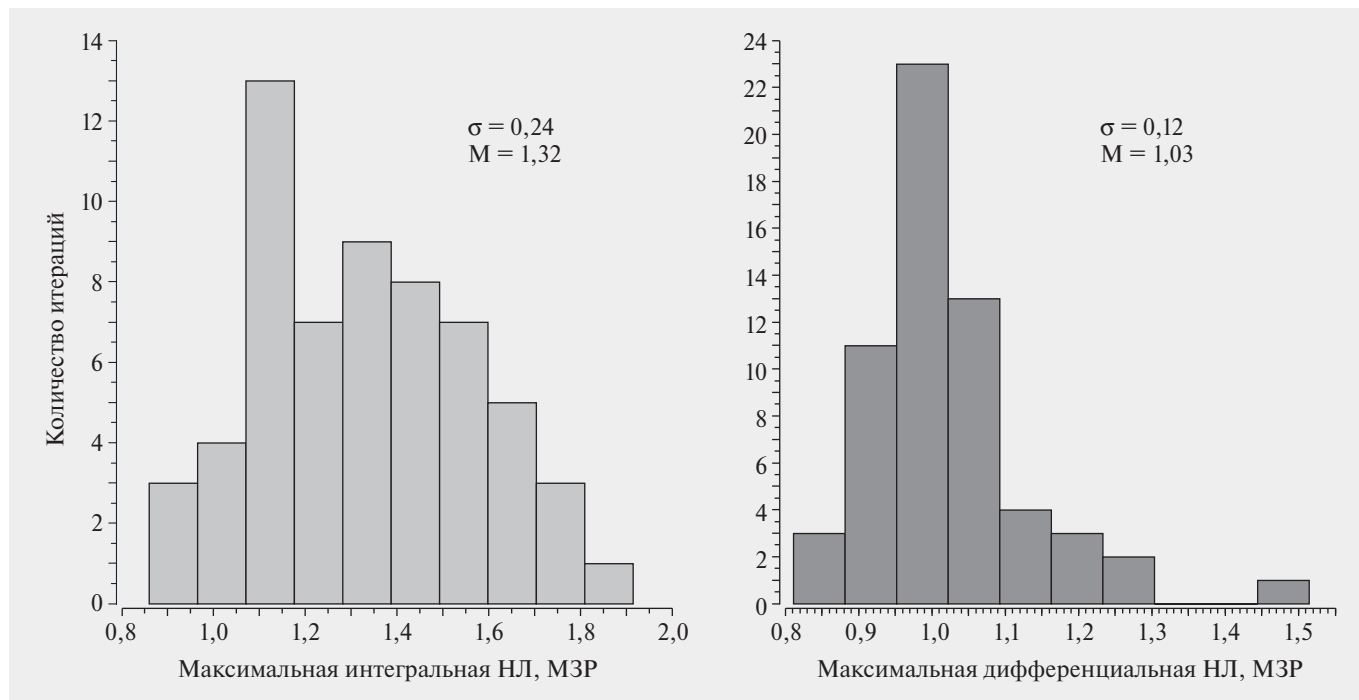


Рис. 8. Гистограмма статической нелинейности АЦП с интерполяцией и без коррекции.

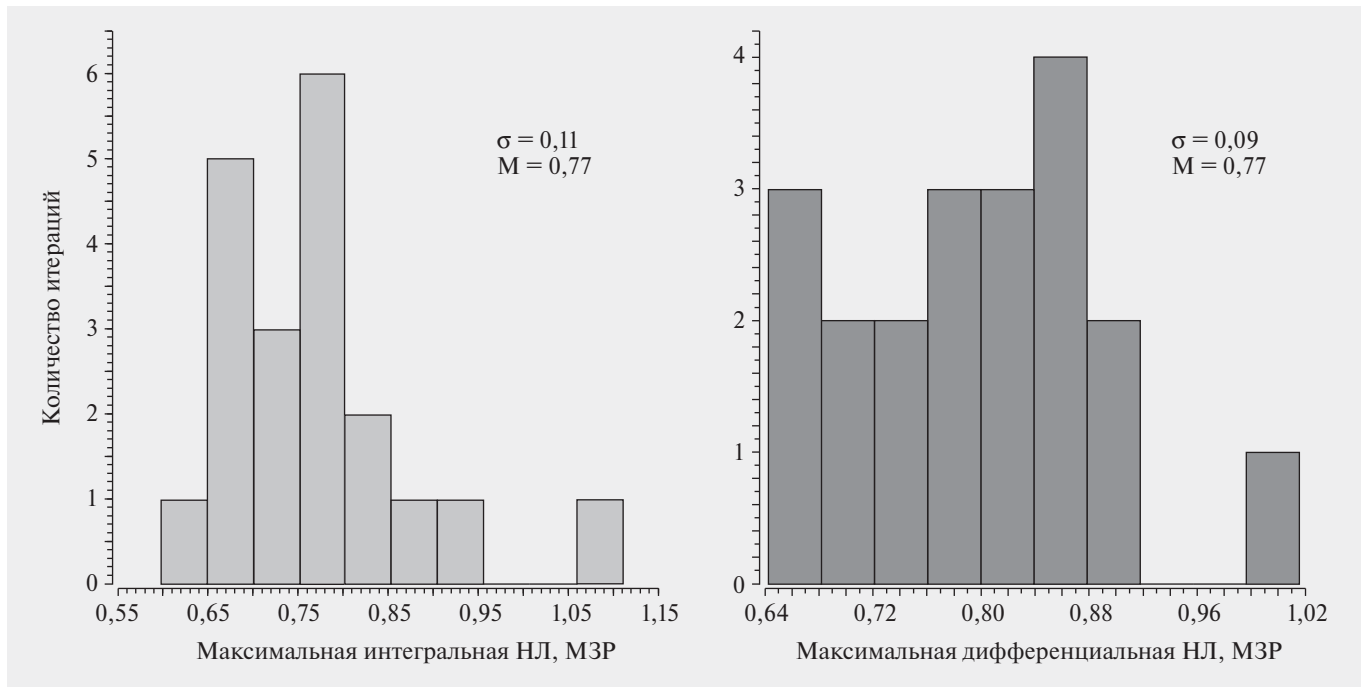


Рис. 9. Гистограмма статической нелинейности АЦП с интерполяцией и с коррекцией.

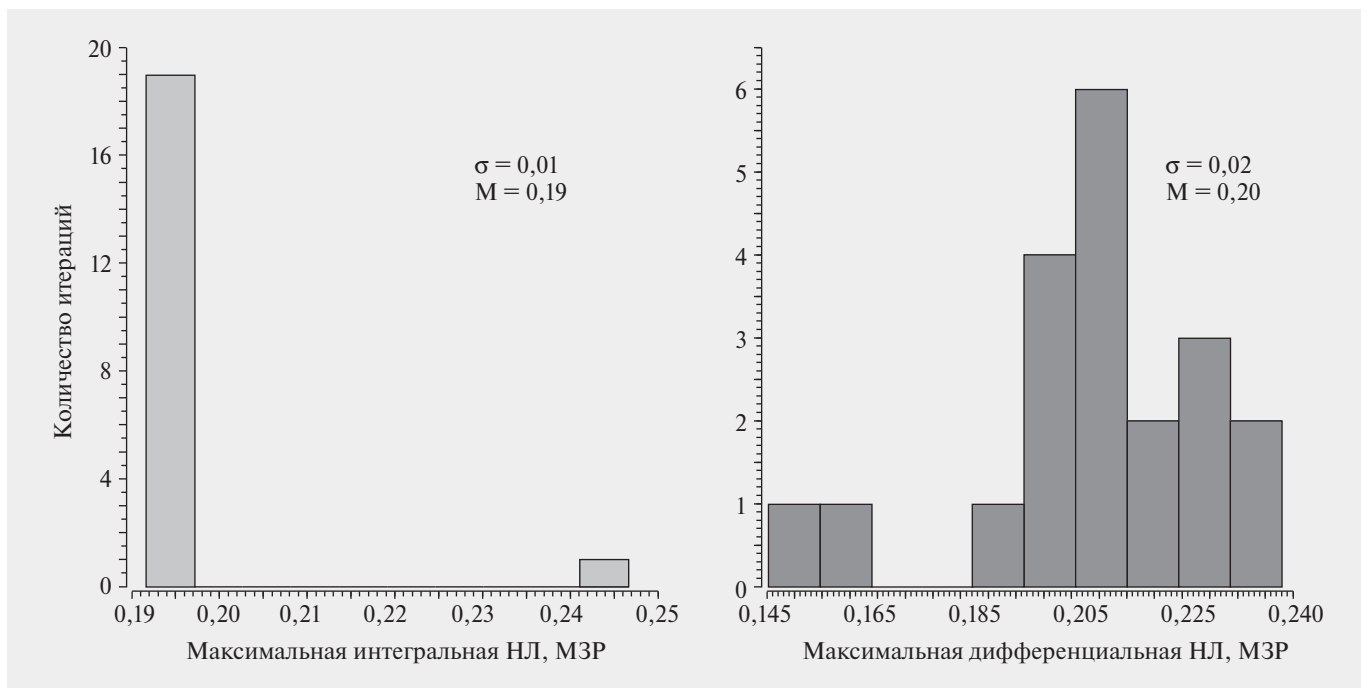


Рис. 10. Гистограмма статической нелинейности АЦП без интерполяции и с коррекцией.

с коррекцией (рис. 10). Опорное напряжение равно 1 В, количество разрядов – 8, величина МЗР – 3,9 мВ, стандартное отклонение приведенного к входу смещения нуля предусилителей – 2 мВ.

Расчет величин статической нелинейности был проведен гистограммным методом при 16 отсчетах

на один код. Поскольку для оценки работоспособности предложенного метода необходимо проводить множество итераций Монте-Карло моделирования, при этом для выполнения одной итерации моделирования АЦП без коррекции необходимо 4080 тактов работы, а АЦП с коррекцией – 20 400 тактов, все

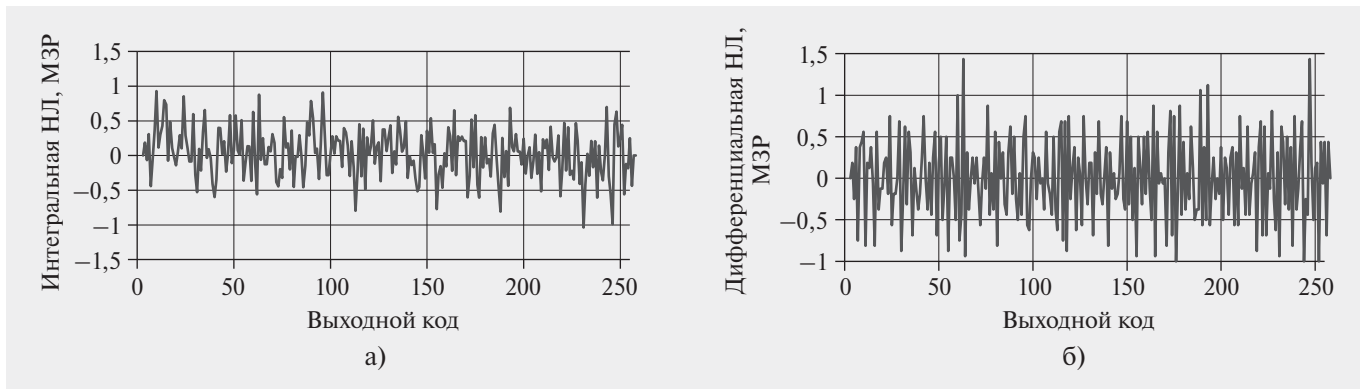


Рис. 11. Зависимость ИНЛ (а) и ДНЛ (б) от выходного кода АЦП без коррекции интерполяции.

внутренние блоки АЦП были выполнены в виде макромоделей для уменьшения времени моделирования. Для схем без коррекции было проведено по 60 итераций Монте-Карло моделирования, для схем с коррекцией – по 20.

На рис. 8 и 9 показаны результаты моделирования схем без коррекции, по оси у показано количество итераций моделирования, максимальные ИНЛ и ДНЛ, при которых укладываются в отрезки на оси х. Гистограммы показывают, что в обоих случаях максимальная величина нелинейности превышает 0,5 МЗР, что приводит к уменьшению эффективной разрядности, при этом схема с интерполяцией практически не приводит к улучшению линейности схемы при одинаковом смещении нуля предусилителей. Зависимость ИНЛ и ДНЛ от выходного кода для одной итерации показана на рис. 11.

На рис. 9 и 10 показаны гистограммы с результатами моделирования схем с коррекцией. Из графиков видно, что максимальная нелинейность схем с коррекцией и без интерполяции не превышает

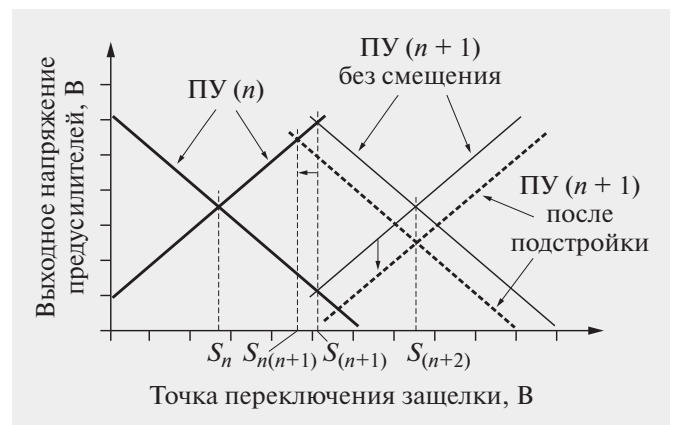


Рис. 12. Механизм возникновения нелинейности в АЦП с интерполяцией и с коррекцией.

ет 0,3 МЗР, то есть метод коррекции нелинейности приводит к уменьшению ИНЛ и ДНЛ с 1,25 МЗР до 0,25 МЗР. Зависимость ИНЛ и ДНЛ от выходного кода для одной итерации показана на рис. 13. Однако схема коррекции улучшает линейность схем с интерполяцией лишь до 0,77 МЗР. Механизм

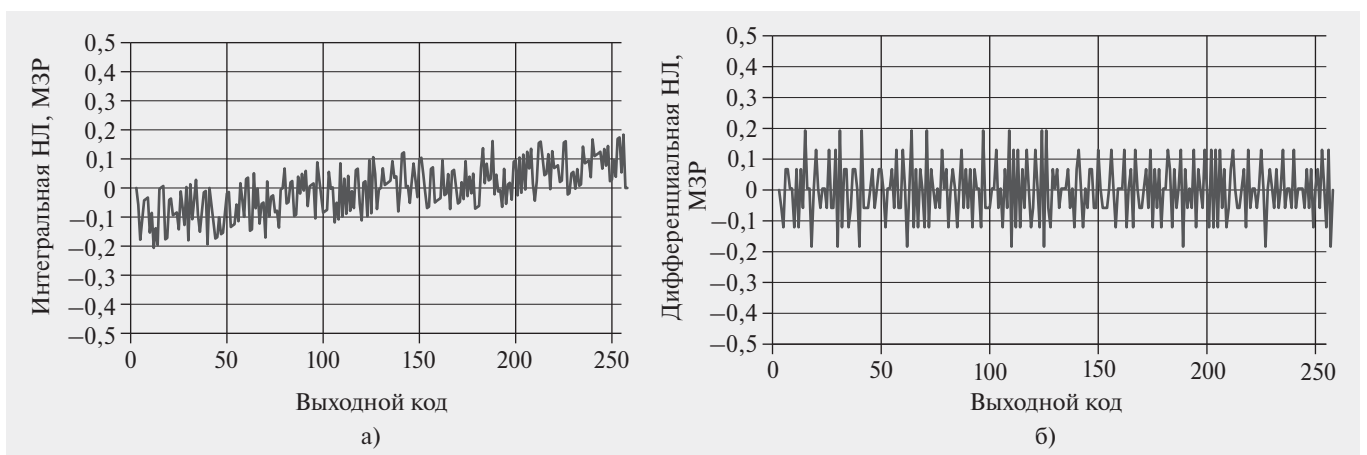


Рис. 13. Зависимость ИНЛ (а) и ДНЛ (б) от выходного кода АЦП с коррекцией.

возникновения нелинейности в АЦП с интерполяцией и с коррекцией показан на рис. 12, схема коррекции исправляет только дифференциальное смещение нуля на выходе предусилителей, тогда как нелинейность АЦП с интерполяцией зависит также и от синфазного напряжения на выходе предусилителя, которое не подвергается коррекции. Смещенное синфазное напряжение на выходе $(n+1)$ -го предусилителя приводит к сдвигу точки переключения защелки с точки $S_{(n+1)}$ в точку $S_{e(n+1)}$, которая смещена относительно двух других точек переключения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный метод коррекции нелинейности позволяет уменьшить максимальную ИНЛ и ДНЛ параллельного АЦП. Предложенная схема коррекции перебирает токи смещения предусилителей компараторов до тех пор, пока не переключится защелка компаратора, при этом запоминается соответствующий код коррекции. Такая процедура повторяется четыре раза для повышения устойчивости к шумам, после чего рассчитывается средний код коррекции. Моделирование передаточной характеристики предложенной схемы показало уменьшение нелинейности параллельного АЦП на 1 МЗР (до 0,25 МЗР) за счет использования схемы коррекции. Данные характеристики получены при величине МЗР равной 3,9 мВ, и стандартном отклонении приведенного к входу смещения нуля предусилителей 2 мВ. Предложена КНИ схема предусилителя с цифровой подстройкой смещения нуля.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Эннс В.И., Кобзев Ю.М.** Проектирование аналоговых КМОП-микросхем. Краткий справочник разработчика. // Горячая линия – Телеком, 2005, 454 с.
2. **Carusonne T.C., Johns D., Martin K.** Analog Integrated Circuit Design. Second Edition // John Wiley & Sons, 2013, 792 с.
3. **Akazawa Y., Iwata A., Wakimoto T., etc.** A 400 MSPS 8b Flash AD Conversion LDI // ISSCC 87, IEEE International Solid-State Circuits Conference, 1987, pp. 98–99.
4. **Красников Г.Я., Горнев Е.С., Игнатов П.В., Мизгинов Д.С.** Обзор методов подавления короткоканальных эффектов в глубокосубмикронном МОП-транзисторе // Электронная Техника. Серия 3: Микроэлектроника, № 2(170), 2018, с. 17–19.
5. **Kestler W.** The Data Conversion Handbook // Newnes, 2005, 963 с.
6. **Abidi A., Xu H.** Understanding the Regenerative Comparator Latch // Proceedings of the IEEE 2014 Custom Integrated Circuits Conference, San Jose, CA, 2014.
7. **Sandner C., Clara M., Santner A., Hartig T. and Kuttner F.** A 6-bit 1.2-GS/s low-power flash-ADC in 0.13- μm digital CMOS // IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 40, no. 7, pp. 1499–1505, July 2005.
8. **Zhong X., Bermak A., Tsui C.** A low-offset dynamic comparator with area-efficient and low-power offset cancellation // 2017 IFIP/IEEE International Conference on Very Large Scale Integration (VLSI-SoC), Abu Dhabi, 2017, pp. 1–6.
9. **Mangelsdorf C.W.** A 400-MHz input flash converter with error correction // IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 25, no. 1, pp. 184–191, Feb. 1990.
10. **Razavi B.** The StrongARM Latch // IEEE Solid-State Circuits Magazine, Spring 2015, pp. 12–17.
11. **Pelgrom M.J., Duinmaijer A.C.J., Welbers A.P.G.** Matching Properties of MOS Transistors // IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 24, no. 5, pp. 1433–1440, Oct. 1989.
12. **Kim J., Oh D., Jo D., Sung B., Ryu S.** A 65 nm CMOS 7b 2 GS/s 20.7 mW Flash ADC With Cascaded Latch Interpolation // IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 50, no. 10, pp. 2319–2330, Oct. 2015.
13. **Razavi B.** Design of Analog CMOS Integrated Circuits // McGraw-Hill, 684 с.
14. **Degerli Y., Fourches N., Rouer M., Lutz P.** Low-Power Azeroed High-Speed Comparator for the Readout Chain of a CMOS Monolithic Active Pixel Sensor Based Vertex Detector // IEEE Transactions on Nuclear Science, 2003.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. Часть 1. Постановка задач, методология осаждения пленок

► В.Ю. Васильев
НГТУ, ООО «СибИС»

Выполнен обзор информационных источников с глубиной поиска 25 лет по результатам исследований процессов атомно-слоевого осаждения тонких пленок диоксида кремния, применяемого в микро- и нанoeлектронных технологиях. В первой части работы рассматриваются общие вопросы атомно-слоевого осаждения, аппаратные и методические вопросы получения тонких пленок диоксида кремния в реакторах циклического действия.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE THIN FILMS FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS. Part 1. Tasks, methodology for film deposition

V.Yu. Vasilyev
NSTU, SibIS LLC

A 25-years depth review on the empirical results of the atomic layer deposition (ALD) of silicon dioxide thin films used in micro- and nanoelectronics technologies. First part of the review deals with common ALD features, tools and methodology aspects regarding silicon dioxide thin film deposition in the cycle type of deposition reactors.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки (ТП) на основе кремния (диоксид кремния, силикатные стекла, нитрид кремния, поликристаллический кремний) начали использовать в технологии интегральных микросхем (ИМС) хронологически первыми [1, 2]. Традиционно эти ТП получают методами химического осаждения из газовой фазы, ХОГФ (в зарубежной литературе используется термин Chemical Vapor Deposition, CVD). В ходе развития интегральных технологий микроэлектроники эти материалы стали базовыми для многих поколений ИМС, а процессы их получения методами ХОГФ – рутинно распространенными промышленными технологическими процессами. Помимо ХОГФ иногда используют термин «осаждение из металлоорганических соединений» (Metal-Organic CVD), в основном применяя его к реакциям пиролиза (термически-активированного разложения, термораспада) исходных реагентов.

Хронологический анализ развития технологий вышеупомянутых ТП, возникающих проблем, целей, задач и предложенных решений, приведен в работах [3,4]. При анализе технологий ТП было установлено, что в основном наибольшее внимание среди вышеупомянутых тонких пленок уделялось тонким пленкам на основе диоксида кремния – наиболее употребляемого диэлектрического материала в технологии ИМС. К ним относятся собственно тонкие пленки диоксида кремния (ТПДК), а также силикатные стекла с фосфор- и борсодержащими оксидами с концентрациями примерно до 30 массовых %.

Были выделены пять основных временных этапов развития технологий ТП для применений в микроэлектронных технологиях. Главной задачей первого этапа (1970-е годы) являлась разработка высокопроизводительных процессов ХОГФ с равномерными по толщине ТП на практически пло-

ской поверхности полупроводниковых кремниевых подложек увеличивающегося размера.

Начиная со второго этапа (1980-е годы) появились многоуровневые ИМС с трехмерными элементами, включающими ступеньки, канавки, отверстия (контактные окна). Эти элементы характеризовались термином «аспектное отношение» (Aspect Ratio, AR), под которым в наиболее принятом случае подразумевается безразмерное отношение высоты/глубины элемента (H, мкм) к его наименьшей ширине или диаметру (G, мкм), $AR = H/G$. При использовании ХОГФ на рельефах ИМС обнаружилось проблемы неравномерности роста ТП от поверхности трехмерных структур в их глубину, характеризуемые термином «конформность» (conformality). Под конформностью ТП в наиболее общем случае понимается процентное отношение толщины ТП в нижней части канавки на внутренней боковой поверхности к таковой на ее верхней плоской поверхности.

На третьем этапе развития технологий ТП (1990-е годы) возникла актуальная для субмикронных ИМС проблема качественного «безпустотного» заполнения узких зазоров в рельефе ИМС. Проблема формирования пустот в зазорах ИМС (в основном в поверхностных изолирующих канавках и в т.н. «предметаллических» диэлектриках) обусловлена неконформностью роста ТП в традиционных процессах ХОГФ и в зарубежной литературе известна под термином «voiding». Эта проблема для субмикронных ИМС генераций менее 0,25 мкм была радикально решена путем использования специально разработанных совмещенных процессов осаждения ТП в плазме высокой плотности и одновременного травления осаждаемой ТП. Эта же проблема характерна и для четвертого выделенного этапа (примерно с середины-конца 1990-х годов), когда структуры элементов ИМС сильно усложнились, зазоры между элементами стали очень малыми, а величины AR сильно возросли.

К основным проблемам пятого этапа развития технологий (середина 2000-х годов) автор отнес появление структур (например, нанопор) с очень большими аспектными отношениями, для которых формирование конформных ТП представляет серьезную проблему.

Стремительно развивающиеся интегральные технологии сопровождаются поисками приемов модификации известных технологических процессов и новых методов получения ТП. Наиболее характерными для ХОГФ направлениями исследований и разработок на рубеже XX–XXI веков являлись:

а) снижение (вплоть до комнатной) температуры получения тонкопленочных покрытий, б) повышение воспроизводимости процессов ХОГФ для малых толщин ТП и в) поиск новых методов ХОГФ, позволяющих решить задачу получения конформных ТП в современных приборах с большими аспектными отношениями.

Примерами решений для первого направления, например, применительно к оксидным материалам в [5] могут рассматриваться: метод получения ТП при комнатной температуре и атмосферном давлении из тетраметилортосиликата $Si(CH_3O)_4$ и смеси O_3/O_2 при ультрафиолетовом возбуждении, метод каталитического осаждения ТПДК путем разложения смесей $Si(C_2H_5O)_4-N_2O$ или SiH_4-N_2O на нагретой до 1800 °С иридиевой нити при температуре подложки ниже 400 °С и давлении около 0,4 мм рт. ст. [6], метод получения ТПДК и силикатных стекол из трисилана Si_3H_8 , с помощью которого при существенно пониженной температуре выращивается тонкая пленка кремния, которая затем переводится в пленку диоксида или нитрида кремния с помощью подачи в реактор плазмоактивированных O_2 или NH_3 [7].

Примером решений для второго направления могут служить варианты реализации процессов ХОГФ при импульсной подаче реагентов. В общем случае такие процессы называют «импульсными ХОГФ», «pulsed-CVD». Импульсы реагентов могут быть организованы по-разному: все компоненты подаются в реактор одновременно, один компонент импульсно, а второй (остальные) постоянно, компоненты подаются в реактор последовательно-импульсно. В двух первых случаях механизмы процессов ХОГФ не меняются, поскольку способ подачи реагентов не исключает взаимодействие реагентов в газовой фазе с образованием промежуточных продуктов реакции. Случай последовательно-импульсного напуска реагентов рассмотрен ниже. В общем случае преимуществом импульсных процессов ХОГФ является возможность точного дозирования подаваемого в реактор компонента, что особенно ценно для тонких пленок малых толщин.

Для решения задач по направлению улучшения конформности осаждения ТП примерно с середины 1990-х годов для технологии ИМС исследовался вариант метода ХОГФ, известный как Atomic Layer Deposition (ALD) [8,9]. В отечественной литературе метод называют методом «молекулярного наслаивания» или методом «атомно-слоевого осаждения»

(АСО). Процессы АСО реализуются с процессами ХОГФ и импульсного ХОГФ на конструктивно близкой аппаратуре. Однако в отличие от описанных выше процессов ХОГФ в этом случае реагенты подаются в реакторы дозированными импульсами, включающими напуск первого реагента, продувку инертным газом или вакуумную откачку, напуск второго реагента, продувку или вакуумную откачку. В итоге процесс осаждения представляет собой набор многократно повторяющихся одинаковых циклов импульсов. В случае циклической организации процессов при низких температурах за счет реализации в ряде случаев эффекта т.н. «самоограниченной адсорбции» одного из реагентов на поверхности подложки с последующей его реакцией с подаваемым в реактор вторым реагентом, осаждение ТП может быть локализовано строго на поверхности подложки в виде в идеале моноатомного слоя. Поскольку в этом случае процессы диффузии реагентов не влияют на равномерность осаждения ТП, то таким образом создаются условия для роста значительно более конформных ТП в высокоаспектных структурах. Важно отметить, что в целом процессы АСО ТП проводятся при пониженных температурах относительно традиционных процессов ХОГФ, что также укладывается в тенденцию снижения температуры формирования ИМС. С момента начала активного применения в микроэлектронных технологиях (примерно начало настоящего столетия) методы АСО получили колоссальное развитие в плане оборудования, круга получаемых материалов, используемых реагентов, исследований возможностей методов для формирования наноструктур.

Тонкие пленки диоксида кремния, фосфор-борсодержащих силикатных стекол являются активно используемыми материалами с самого начала истории ИМС. Детальный анализ вопросов аппаратного оформления процессов ХОГФ, методологии получения ТП, характеристик разнообразных промышленных процессов получения ТПДК и их свойств, особенности применения ТПДК и силикатных стекол в технологии ИМС для различных методов ХОГФ, включая таковые с плазменной активацией, выполнен в монографиях [3, 10]. В общем тренде применения АСО для получения ТП под новые задачи микроэлектроники метод АСО исследовался и для получения ТПДК как наиболее востребованного материала для множества современных и перспективных технологий. Однако на настоящий момент времени каких-либо обобщений по АСО ТПДК нет.

Цель настоящего обзора состоит в поиске и обобщении данных информационных источников по АСО ТПДК с глубиной поиска около 25 лет. В первой части работы рассматриваются общие вопросы АСО, аппаратурные и методические вопросы получения ТПДК в реакторах циклического действия.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА «ТРАДИЦИОННЫХ» ПРОЦЕССОВ ХОГФ ТП

Методы ХОГФ основаны на использовании необратимых химических реакций исходных реагентов, к которым относятся источник основного компонента ТП и «вторые реагенты», например, окислители (O_2 , O_3 , N_2O), или восстановители (H_2 , NH_3). В ходе «традиционных» процессов ХОГФ с непрерывной подачей исходных реагентов имеют место явления массопереноса, многостадийное и многомаршрутное формирование и расходование промежуточных продуктов реакций (ПП) в газовой фазе (гомогенные процессы), превращение ПП на подложках и на стенках реакционных камер в растущую пленку (гетерогенные процессы). Конечным итогом процесса ХОГФ является формирование ТП с определенной скоростью, определенным составом, структурой, физико-химическими и электрическими свойствами. Все перечисленные характеристики ТП зависят от многих факторов, которые являются предметом исследований и оптимизации процессов ХОГФ.

В ходе «традиционных» процессов ХОГФ выдерживаются определенные начальные условия: температура подложки (осаждения) T_d , давление в реакторе P_d , скорости потоков реагентов. Совокупность этих условий обеспечивает концентрации реагентов в реакционных камерах порядка $10^{-4} \dots 10^{-6}$ моль/л, что позволяет получать достаточно высокие скорости наращивания ТП (W_d) в диапазоне $10 \dots 100$ нм/мин. Химические реакции при осаждении ТП характеризуются экспоненциальными температурными зависимостями W_d (т.н. «кинетическая область химической реакции»), а при высоких температурах осаждения имеет место снижение скорости наращивания из-за диффузионных ограничений, рис. 1а. Развитие процессов ХОГФ с участием гомогенных/гетерогенных процессов, контролируемых кинетикой реакции, происходит в области I, ограничения роста ТП явлениями массопереноса имеют место в области II, «излом» отвечает области III. Благодаря высоким скоростям наращивания, высокой произво-

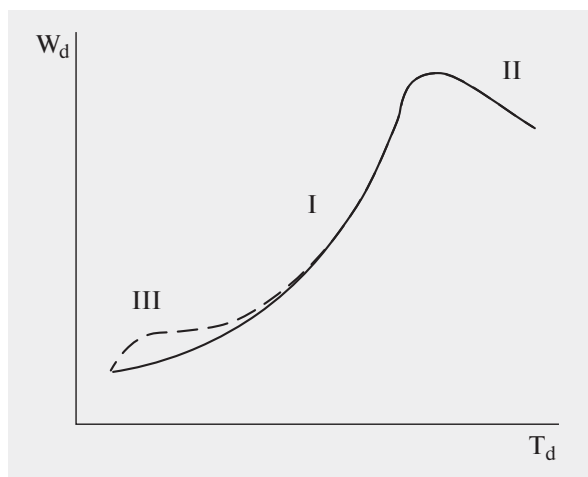


Рис. 1. Иллюстрация температурных зависимостей скорости осаждения ТП при обычном ХОГФ (сплошная линия) и при наличии «излома», свидетельствующего о реализации условий «самоограниченной адсорбции» (пунктирная линия).

длительности и адаптированности оборудования под полупроводниковые подложки диаметром до 300 мм процессы ХОГФ уже многие годы успешно используются в прецизионных технологиях и прежде всего – в микроэлектронике. Общие вопросы ХОГФ тонких пленок применительно к технологии ИМС были детально обобщены автором в монографии [3]. В монографии [10] рассмотрены промышленные и экспериментальные процессы осаждения и свойства диоксида кремния и борофосфоросиликатных стекол, как одного из наиболее сложных материалов, применяемых в ИМС.

Обобщение многочисленных экспериментальных данных по проблеме конформности ТП на структурах ИМС позволило автору предложить методологию количественной характеристики конформности для процессов ХОГФ ТП, а также найти взаимосвязь конформности роста и кинетических характеристик процессов ХОГФ [11]. В частности, было показано, что при получении ТП активированными методами, например – при плазмохимическом осаждении (ПХО), невозможно достичь удовлетворительной конформности роста ТП в высокоаспектных структурах. При использовании специальных методов получения ТП для сложных структур в плазме высокой плотности с одновременным распылением осаждаемого материала удалось решить проблемы «беспустотного» осаждения для некоторых субмикронных структур, однако такие методы оказались неприемлемыми для современных высокоаспектных структур [12].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ АСО ТОНКИХ ПЛЕНОК

Особенностью АСО является наличие на температурной зависимости скорости реакции осаждения ТП «излома» в районе низких температур, см. рис. 1. Форма этого излома может отличаться и быть слегка возрастающей или плоской, а его протяженность – составлять от единиц до нескольких десятков градусов. Именно в этой области, согласно базовой идее АСО, при последовательном напуске реагентов в ряде случаев реализуется эффект т.н. «самонасыщающейся» или «самоограничивающейся» адсорбции (“self-limiting adsorption”) одного из реагентов на поверхности подложки без его трансформации в промежуточные продукты; далее адсорбированный реагент взаимодействует с подаваемым в реактор вторым реагентом, побочные продукты реакции удаляются в газовую фазу и на подложке формируется монослой ТП. Заметим, что основной пленкообразующий реагент для случая АСО обычно именуется «предшественник» или «прекурсор» (precursor).

Необходимо отметить, что взаимодействие реагентов на подложке также может иметь место, хотя и не очевидно для наблюдения, и при «классическом» ХОГФ. Примером такого хорошо регистрируемого взаимодействия является реакция окисления моносилана (SiH_4) закисью азота (N_2O), для которой для скорости наращивания при низких температурах обнаружилась отчетливая область «плато» с сильно отличающимися свойствами ТПДК [13]. Однако для однозначной реализации эффекта «самонасыщающейся» адсорбции идеально подходит циклическая организация процесса осаждения, при которой реагенты в реактор подаются последовательными дозированными импульсами, разделенными продувками инертным газом или вакуумной откачкой. Если эффект «самонасыщающейся» адсорбции реализуется, то процесс АСО осуществляется строго на поверхности подложки и процессы диффузии не проявляются.

Послойное наращивание при АСО может реализоваться в области излома температурной зависимости $W_d = f(T_d)$ при определенных условиях. На рис. 2 в области излома схематично приведены варианты идеализированных температурных зависимостей процессов, происходящих при росте пленок [14]. Режим роста АСО (в случае его реализации) локализуется в довольно узком диапазоне постоянной температуры ($\Delta T = T_2 - T_1$), именуемом «Окно АСО» (“ALD window”), обозначенном 3

на рис. 2. Этому режиму могут предшествовать области лимитирования процесса роста пленки 1 низкой реакционной способностью и конденсацией продуктов реакции 2, не обязательно в виде тонких пленок. Справа от «Окна АСО» могут реализовываться области лимитирования процесса роста десорбцией исходного реагента-предшественника 4 или реакцией его термораспада по обычному механизму реакций ХОГФ с участием процессов в газовой фазе 5 с образованием и расходованием промежуточных продуктов. Для обычных процессов ХОГФ типичны температурные зависимости с областями 1 и 5. Появление «Окна АСО» 3 возможно в том случае, когда в процесс ХОГФ оказывается активно включенной поверхность подложки, на которой могут иметь место гетерогенные реакции формирования ТП. Отметим, что «Окно АСО» располагается в области температур ниже типичных практически используемых для процессов ХОГФ. При этом скорости роста ТП при ХОГФ многократно превышают таковые при АСО за один цикл процесса, которые не превышают толщину монослоя. Отметим также, что рассмотренный выше случай «самоорганичивающейся» адсорбции является идеализированным, поскольку в ряде случаев циклической организации процесса возможен термораспад адсорбированного реагента и тогда рост ТП происходит по гетерогенным механизмам ХОГФ.

Схема типичного цикла АСО приведена на рис. 3. Она включает, как правило, последовательность импульсов реагента-предшественника, инертного газа, второго реагента, инертного газа. Иногда в цикл осаждения включают также вакуумную откачку для улучшения очистки реакционных камер от остатков реагентов. Далее процессы АСО при только термической активации реагентов обозначены ТА-АСО. В ряде случаев при низкотемпературном АСО скорости осаждения очень малы и для их повышения предложено использовать низкотемпературную активацию АСО с помощью «прямой» или «удаленной» плазменной активации второго реагента (далее ПА-АСО). Реакторы с ПА-АСО являются реакторами циклического действия, в которых импульсный напуск реагентов происходит согласно общей идеологии АСО; при этом один из реагентов подается в реактор активированным. Включение плазменного разряда возможно либо сразу в начале цикла, или спустя некоторое время после начала напуска реагента; при этом активированный реагент может подаваться первым по очереди в цикле осаждения.

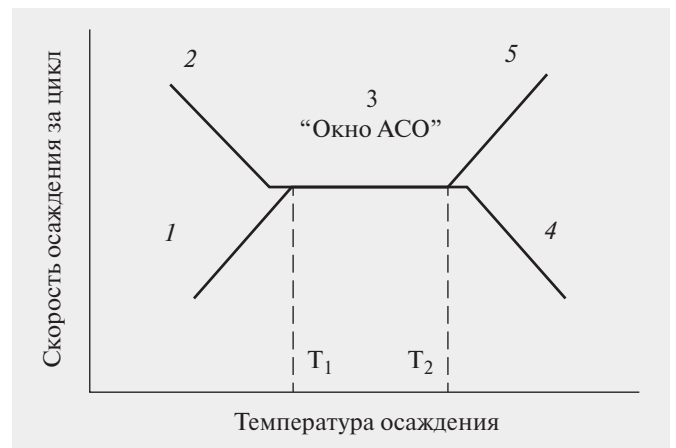


Рис. 2. Схематичное определение процессов при росте ТП в области «излома» температурной зависимости: (1) область лимитирования процесса низкой скоростью осаждения; (2) область лимитирования конденсацией; (3) область, именуемая «Окно АСО»; (4) область лимитирования десорбцией; (5) область лимитирования реакцией термораспада прекурсора.

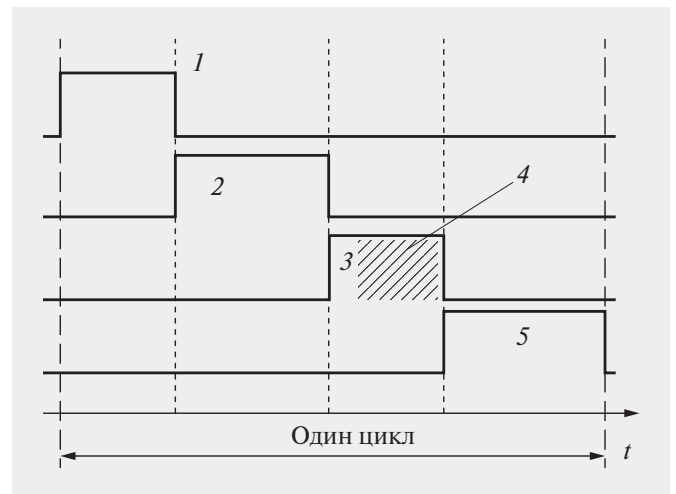


Рис. 3. Пример временной (t) диаграммы цикла АСО с использованием только продувки инертным газом: 1 – импульс реагента-предшественника; 2, 5 – импульс продувочного газа; 3 – импульс второго реагента; 4 – активация второго реагента плазменным возбуждением (заштриховано); начало этапов 3 и 4 может не совпадать во времени.

АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТП

Аппаратура для получения ТП промышленными методами ХОГФ подробно проанализирована в [3, 10], включая таковую для получения оксидных материалов. Процессы АСО, как правило, реализованы в реакторах индивидуального типа (на одну

подложку), но есть примеры реакторов с групповым размещением подложек, в том числе с дополнительной активацией одного из компонентов. Некоторые достаточно типичные примеры плазменных реакторов с прямой или удаленной плазмой могут быть найдены в обзорной работе [15]. Подробный анализ построения, характеристик и функционирования типичного оборудования для импульсного осаждения тонких пленок приведен в [16]. Важной аппаратной особенностью импульсных методов осаждения при давлениях порядка нескольких мм рт. ст. является сильное влияние давления в рабочей камере на температуру подложки. Такие явления необходимо учитывать ввиду ограниченности по величине «Окон АСО» и, следовательно, возможности выхода за их пределы при неоптимизированной организации циклов осаждения с использованием вакуумной откачки.

КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РОСТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ АСО

При АСО ТП обычно исследуются зависимости скорости осаждения от длительности напуска реагентов с целью определения точки насыщения, которая должна свидетельствовать о начале «самоограничивающейся» адсорбции, см. рис. 4. Как правило, с целью экономии реагентов процессы реализуют при временах напуска вблизи точки перегиба, как показано стрелками на рис. 4. В некоторых публикациях используются дозы реагентов, рассчитанные

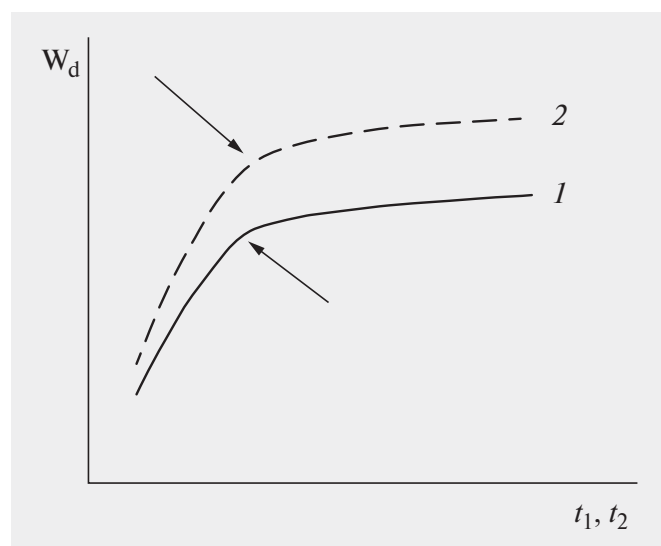


Рис. 4. Зависимости скоростей наращивания ТП от длительности напуска первого и второго реагентов при АСО.

в единицах Лэнгмюр ($1L = 10^{-6}$ мм рт. ст./с). Необходимо отметить, что обычно на таких зависимостях авторами публикаций не приводятся экспериментальные точки при нулевой координате по шкале абсцисс, а кривые просто аппроксимируются в ноль. С точки зрения правильности проведения эксперимента такой подход не является верным. Для гарантии реализации процесса по механизму АСО необходимо подтвердить отсутствие возможности предшественника подвергаться термическому разложению (трансформации) на поверхности объекта в ходе его импульса. Действительно, при адсорбции предшественника может происходить его превращение на поверхности, то есть — формирование промежуточных продуктов с их последующей реакцией со вторым реагентом. В частности, из опыта автора по ТПДК в работе [17] было показано, что при низкой температуре в отсутствие окислителей реакция термического пиролиза $Si(C_2H_5O)_4$ при $T_d \sim 500^\circ C$ имеет место со скоростью $0,01$ нм/цикл. При этом при использовании озон-кислородной смеси скорость осаждения в разы возрастала и составляла $0,04 \dots 0,085$ нм/цикл. Таким образом, обнаружение измеряемой скорости наращивания покрытия в отсутствие второго компонента реакции будет свидетельствовать в пользу ошибочности трактовки процесса как протекающего по механизму АСО.

В отличие от традиционных процессов ХОГФ, наращивание ТП необходимой толщины (d) в циклических процессах достигается использованием определенного количества циклов осаждения (n), см. ступенчатую прямую рис. 5. Циклические процессы в этом случае позволяют прецизионно создавать покрытия необходимой толщины, в связи с чем такие процессы осаждения иногда именуют “digital deposition”. Обычно прямая зависимости $d = f(n)$ проводится из начала координат, и в этом случае тангенс угла наклона сплошной прямой дает величину усредненной скорости наращивания ТП, например, в единицах нм/цикл (хотя оценочную информацию о величинах скорости осаждения можно также получить из зависимостей, показанных на рис. 4). Однако здесь необходимы два комментария. Во-первых, для случая АСО ТПДК на кремниевых подложках в ряде публикаций отмечали смещение прямой вверх по оси ординат на величину толщины естественного диоксида кремния на подложках, см. полукруглую стрелку и штрихпунктирную прямую на рис. 5. Этот эффект также необходимо принимать во внимание при анализе закономерностей роста ТПДК. Во-вторых, в ряде случаев

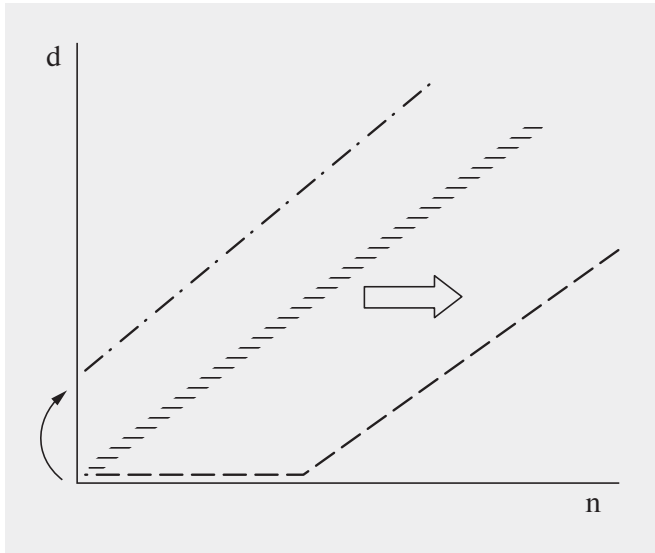


Рис. 5. Типы зависимостей толщины ТП от количества циклов при АСО (см. пояснения в тексте).

для процессов АСО имеет место т.н. «нуклеационная задержка» (nucleation delay); также используется термин «инкубационный период» (incubation time). Это выражается в отсутствии роста ТП в течение определенного количества циклов, после чего рост ТП идет с постоянной скоростью, см. блочную стрелку на рис. 5, направленную в сторону пунктирной прямой. Такие явления обнаруживаются, в особенности, при низких температурах АСО. Очевидно, что процессы нуклеации определяются свойствами поверхности образцов и являются ключевыми для роста ТП при АСО. Для устранения таких нежелательных явлений используются, в том числе, различные обработки поверхности перед осаждением. В том числе, например, осаждению ТП могут предшествовать обработки поверхности вторым реагентом или организация цикла осаждения «наоборот»: сначала – второй реагент (в том числе, например, активированный плазменным разрядом), а затем – реагент-предшественник. При наличии нуклеационных задержек остается спорным вопрос о том, как оценивать усредненную скорость осаждения в процессе АСО; в любом случае наличие нуклеационной задержки должно быть проанализировано.

Применительно к обычно используемым в микроэлектронике толщинам покрытий, очевидно, что длительность цикла осаждения напрямую определяет производительность процессов АСО. Для серийного производства ИМС это означает, что длительности циклов осаждения должны быть минимизированы. Из рис. 4 видно, что общая дли-

тельность цикла осаждения будет определяться временами напуска (дозами) реагентов. Совокупность данных изученных источников указывает на очень высокие необходимые дозы реагентов для случая АСО ТПДК: в терминах длительности – до нескольких сотен секунд или, в единицах Лэнгмюр – до $\sim 10^9$ L (подробнее анализ будет приведен в следующих частях настоящей работы).

РЕАГЕНТЫ ДЛЯ АСО ТПДК

Авторы изученных публикаций проводили процессы АСО ТПДК с использованием различных исходных предшественников и вторых реагентов. Некоторые основные сведения для некоторых применяемых предшественников будут приведены в табличной форме в следующих частях работы. В целом реагенты-предшественники можно разделить на несколько групп: производные силана, например, $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [18], цианат $\text{Si}(\text{NCO})_4$ [19] и его замещенные [20], хлорпроизводные силанов (SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , Si_2Cl_6) [21–23] (в том числе – при применении с азот-содержащими катализаторами [24,25]), различные аminosиланы, например, $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ и $\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ [26], кислородсодержащие реагенты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [17], смешанные азот-кислород кремний органические вещества, например, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [27], и т.д. За исключением дихлорсилана SiH_2Cl_2 (газ) и нескольких кристаллических реагентов-предшественников, подавляющее большинство исходных реагентов представляют собой жидкости при нормальных условиях. В качестве вторых реагентов использовались пары воды, кислород, озон, иные вещества. С точки зрения удобства организации процессов осаждения и контроля их характеристик целесообразно использование газообразных и жидких исходных реагентов. Подробный анализ процессов АСО будет проведен в следующих частях работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена обзору информационных источников с глубиной поиска 25 лет по результатам исследований процессов атомно-слоевого осаждения тонких пленок диоксида кремния, применяемого в микро- и нанoeлектронных технологиях. В первой части работы рассматриваются общие вопросы АСО, аппаратные и методические вопросы получения тонких пленок диоксида кремния в реакторах циклического действия, необходимые для анализа экспериментальных данных. Акцентирована важность поиска «Окна АСО» для каждого процесса, определения необходимых

доз реагентов, оптимизации цикла осаждения. Подчеркнута важность определения возможности термического распада или преобразования исходных реагентов-предшественников в отсутствие вторых реагентов, что может свидетельствовать о большем или меньшем вкладе в процесс реакций, характерных для процессов ХОГФ с образованием промежуточных продуктов. Определена совокупность характеристик процессов, необходимых для анализа экспериментальных результатов по АСО ТПДК с участием различных исходных реагентов; анализ будет выполнен в следующей части работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Adams A.C.** Dielectric and Polysilicon Film Deposition / In VLSI Technology, 2nd edition. Edited by Sze S.M.: McGraw-Hill Int. Edition. 1988, pp. 233–271.
2. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, second edition. Ed. By **R. Doering and Y. Nishi.** // CRC press, 2008, 1722 p.
3. **Vasilyev V.Yu.** Thin Film Chemical Vapor Deposition in Integrated Circuit Technology: Equipment, Methodology and Thin Film Growth Experience / Nova Science Publishers, Inc.: New York, 2014, 314 p.
4. **Васильев В.Ю.** Тренды развития методов химического осаждения из газовой фазы тонкопленочных материалов для прецизионных технологий // Нано- и микросистемная техника, 2014. № 9 (170). С. 37–44.
5. **Knotter D.M.** Application and properties of submonomolecular layers of silicon dioxide deposited under mild conditions // Appl. Surf. Sci., 1996, vol. 99, pp. 99–110.
6. **Saito K., Uchiyama Y., Abe K.** Preparation of SiO₂ thin films using the Cat-CVD method // Thin Solid Films, 2003, vol. 430, pp. 287–291.
7. **Fischer P.R., Oosterlaken T.G.M., Bozon B.W.M., Zagwijn P.M.** Radical Assisted Silcore® CVD of Si₃N₄ and SiO₂ Nanolaminates // ECS Transactions, 2007, vol. 3, no. 15, pp. 61–65.
8. **Ritala M. and Leskelä M.** Atomic Layer Deposition / in Handbook of Thin Film Materials. Vol. 1. Nalwa H.S. Ed. Academic Press. San Diego, 2001, pp. 103–159.
9. **George S.M.** Atomic Layer Deposition: An Overview // Chem. Rev., 2010, vol. 110, no. 1, pp. 111–131.
10. **Vasilyev V.Yu.** Borophosphosilicate Glass Films in Electronics / Nova Science Publishers, Inc., 2013, pp. 1–243.
11. **Vassiliev V.Y., Sudijono J.L., and Cuthbertson A.** Trends in Void-Free Pre-Metal CVD Dielectrics, Solid State Technol., 2001, vol. 44, no. 3, pp. 129–136.
12. **Vasilyev V., Chung S.-H., Song Y.W.** Quantifying ALD technology for High Aspect Ratio Structures // Solid State Technol., 2007, vol. 50, no. 8, pp. 53, 54, 56.
13. **Vasilyev V.Yu.** Application of Nitrous Oxide for Chemical Vapor Deposition of Thin Films Used in Integrated Circuit Technology // In “Advances in Chemistry Research”, vol. 19, Ed. J.C. Taylor / Nova Science Publishers Inc., 2013, pp. 55–84.
14. **Putkonen M., Niinistö L.** Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition // Top. Organomet. Com. 2005, vol. 9, pp. 125–145.
15. **Васильев В.Ю.** Технологии получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Часть 5. Плазмоактивированные процессы в реакторах циклического действия // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20, № 11. С. 659–675.
16. **Васильев В.Ю.** Низкотемпературное импульсное газофазное осаждение слоев металлического рутения для микро- и наноэлектроники. Часть 1. Оборудование и методология импульсного осаждения тонких слоев // Микроэлектроника. 2011. Т. 38. № 1. С. 28–97.
17. **Vasilyev V. Yu.** Evaluation of Low Temperature TEOS-Ozone Silicon Dioxide Thin Film CVD under Sub-Atmospheric Pressure Using Consecutively Pulsed Reactant Injection // ESC J. Solid State Sci. Techn., 2015, vol. 4, no. 1, pp. N3164–N3167.
18. **Sakaue H., Nakasako T., Nakaune K., Kusuki T., Miki A., Horiike Y.** Digital chemical vapor deposition of silicon oxide/nitride and its surface reaction study // Mat. Res. Soc. Symp., 1993, vol. 284, pp. 169–180.
19. **Morishita S., Uchida Y., Matsumura M.** Atomic-Layer Chemical-Vapor-Deposition of SiO₂ by Cyclic Exposures of CH₃OSi(NCO)₃ and H₂O₂ // Jpn. J. Appl. Phys., 1995, vol. 34, Part 1, no. 10, pp. 5738–5742.
20. **Morishita S., Gasser W., Usami K., Matsumura M.** New substances for atomic-layer deposition of silicon dioxide // J. Non-Cryst. Solids, 1995, vol. 187, pp. 66–69.

21. **Sneh O., Wise M.L., Ott A.W., Okada L.A., George S.M.** Atomic layer growth of SiO₂ on Si(100) using SiCl₄ and H₂O in a binary reaction sequence // Surf. Sci., 1995, vol. 334, pp. 135-152.
22. **Lee J.-H., Kim U.-J., Han C.-H., Rha S.-K., Lee W.-J., Park C.-O.** Investigation of Silicon Oxide Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition Using SiH₂Cl₂ and O₃ as the Precursors // Jpn. J. Appl. Phys., 2004, vol. 43, no. 3a, pp. L328-L330.
23. **Lee S.W., Park K., Han B., Son S.-H., Rha S.K., Park C.-O., Lee W.-J.** Atomic Layer Deposition of Silicon Oxide Thin Films by Alternating Exposures to Si₂Cl₆ and O₃ // Electrochem. Solid State Lett., 2008, vol. 11, no. 7, pp. G23-G26.
24. **Klaus J.W., Sneh O., Ott A.W., George S.M.** Atomic layer deposition of SiO₂ using catalyzed and uncatalyzed self-limiting surface reactions // Surf. Rev. and Lett., 1999, vol. 6, no. 3,4, pp. 435-448.
25. **Klaus J.W., George S.M.** Atomic layer deposition of SiO₂ at room temperature using NH₃-catalyzed sequential surface reactions // Surf. Sci., 2000, vol. 447, pp.81-90.
26. **Kamiyama S., Miura T., Nara Y.** Comparison between SiO₂ films deposited by atomic layer deposition with SiH₂[N(CH₃)₂]₂ and SiH[N(CH₃)₂]₃ precursors // Thin Solid Films, 2006, vol. 515, pp. 1517-1521.
27. **Bachmann J., Zierold R., Chong Y.T., Hauert R., Sturm C., Schmidt-Grund R., Rheinländer D., Grundmann M., Gösele U., Nielsch K.** A Practical, Self-Catalytic, Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide // Ang. Chem. Int. Ed., 2008, vol. 47, pp. 6177-6179.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. Часть 2. Процессы с силанами, цианатами, хлорсиланами, кислородсодержащими реагентами

► **В.Ю. Васильев**
НГТУ, ООО «СибИС»

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований процессов атомно-слоевого осаждения (АСО) тонких пленок диоксида кремния (ТПДК) с термической и плазменной активацией с использованием в качестве реагентов-предшественников производных силана, цианатов, хлорсиланов, кислородсодержащих реагентов. Общим недостатком рассмотренных процессов является необходимость использования для достижения приемлемых скоростей наращивания ТПДК больших доз (длительностей экспозиции) исходных реагентов, неприемлемых для технологий АСО массового производства.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE THIN FILMS FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS. Part 2. Deposition with silanes, cyanates, chlorosilanes, oxygen-contained precursors

V.Yu. Vasilyev
NSTU, SibIS LLC

The second part of the review contains the analysis of development of the technologies for obtaining of silicon dioxide thin films during atomic layer deposition (ALD) with the use of silanes, cyanates, chlorosilanes, oxygen-contained precursors. The common disadvantage of analyzed ALD processes is very high doses of precursors need to be used for obtaining reasonable deposition rates that is not applicable for serial production ALD technologies.

ВВЕДЕНИЕ

Вариант метода химического осаждения тонких пленок (ТП) из газовой фазы (ХОГФ), известный в зарубежной литературе как Atomic Layer Deposition (ALD) [1, 2], в отечественной литературе называется обычно методом «молекулярного наслаивания» или методом «атомно-слоевого осаждения» (АСО). Данный метод применительно к технологии микроэлектроники исследовался примерно с середины 1990-х годов как следствие возникновения задач, связанных с получением конформных тонкопленочных покрытий в усложняющихся высоко-

аспектных структурах интегральных микросхем (ИМС). В том числе метод АСО активно рассматривался для оксидных материалов [3–5] под новые возникающие задачи прецизионных технологий. Общие вопросы, причины возникновения интереса, проблемы и основные особенности метода АСО кратко рассмотрены в первой части работы [6]. Там же проанализированы методические вопросы получения тонких пленок диоксида кремния (ТПДК) в реакторах циклического действия. Отметим, что в исследованной литературе в основном характеризовались простые оксидные материалы;

к настоящему моменту времени данных о бинарных или тройных оксидных материалах на основе диоксида кремния (например, информации о фосфор- или борсодержащих стеклообразных ТП материалов) не найдено.

Исследования АСО ТПДК выполнялись в различных реакторах с использованием довольно широкого круга исходных реагентов-предшественников (или прекурсоров) и вторых реагентов, а также при сильно различающихся экспериментальных условиях. В работе [6] для целей анализа и обобщения накопленных экспериментальных результатов была акцентирована важность установления т.н. «Окна АСО» (ALD-window) для каждого уникального процесса, то есть температурного диапазона процесса, в котором реализуется эффект т.н. «самоограниченной адсорбции» одного из реагентов на поверхности подложки с последующей его реакцией с подаваемым в реактор вторым реагентом. Подчеркнута важность правильности методологии определения необходимых доз реагентов для обеспечения адсорбции с целью выявления возможности термического распада или преобразования исходных реагентов-предшественников на поверхности объектов в отсутствие вторых реагентов. Такие данные могут свидетельствовать об отсутствии или большем или меньшем вкладе в процесс роста ТП реакций образования и превращения промежуточных продуктов из адсорбированного на поверхности объекта реагента-предшественника. Отметим, что согласно основным постулатам АСО реагент-предшественник не должен претерпевать изменений после адсорбции на поверхности образца [5]. В работе [6] также обсуждали иные характеристики процессов АСО, необходимых для анализа экспериментальных результатов по ТПДК с участием различных исходных кремнийсодержащих реагентов.

Во второй части обзора выполнен анализ и обобщение информационных источников с глубиной поиска 25 лет по результатам экспериментальных исследований процессов атомно-слоевого осаждения ТПДК для определения перспективных направлений их получения для практического использования в прецизионных технологиях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССОВ АСО ДЛЯ АНАЛИЗА И ОБОБЩЕНИЯ

Исходными данными для сравнительного анализа процессов АСО ТПДК автором выбраны следующие:

- тип реагентов-предшественников и вторые реагенты;

- способ активации реагентов (термический или плазменный);

- исследованный диапазон температур осаждения (T_d);

- давление в процессе АСО (P_d);

- организация цикла АСО (длительности подачи реагентов, продувки, откачки, суммарная длительность цикла осаждения);

- особенности подготовки поверхности образцов для осуществления АСО.

Анализируемыми результатами исследований процессов АСО ТПДК автором выбраны:

- время экспозиции объектов реагентами-предшественниками (или дозы реагентов в терминах единиц «Лэнгмюр», $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ мм рт. ст./с}$) до появления «насыщения» скорости осаждения, обычно принимаемой за скорость процесса осаждения (W_d , нм/цикл);

- наличие (отсутствие) экспериментально подтвержденной возможности трансформации адсорбированного реагента-предшественника в отсутствие второго реагента (определяется экспериментально по факту роста ТП в отсутствие второго реагента). Такая информация позволяет сделать вывод о механизме протекания процесса осаждения;

- вид температурной зависимости скорости осаждения в исследованном диапазоне, выявление «Окна АСО»;

- величины скоростей осаждения, особенности их определения (например, наличие или отсутствие нуклеационной задержки роста ТП на первых циклах осаждения). Важным при таком анализе является абсолютная величина полученной скорости наращивания, поскольку, исходя из основной идеи АСО, она не должна превышать толщины монослоя осаждаемого продукта реакции;

- экспериментальные данные для осаждения ТПДК на развитом рельефе ИМС (конформность осаждения ТПДК на трехмерных структурах).

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТПДК

К настоящему моменту времени опубликовано несколько десятков работ по получению ТПДК методом АСО. Анализ опубликованных результатов представляется целесообразным, исходя из исследованных исходных кремнийсодержащих предшественников, ряд которых можно сгруппировать. Во второй части обзора рассмотрены реагенты, относящиеся к производным силана (SiH_4), в том числе цианаты, хлорсиланы и кислородсодержащие реагенты. Названия, регистрационные номера

Таблица 1. Примеры сведений об основных предшественниках для АСО ТПДК по зарубежным информационным источникам и данным производителей реагентов (прочерк - отсутствие данных)

Общепринятое зарубежное наименование реагента	Номер CAS	Обозначение	Формула реагента	Масса, а.е.м.	γ , г/см ³	$T_{\text{кип}}$, °C
Triethylsilane	617-86-7	TES	$\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	116,28	0,728	107
Tetraisocyanatosilane	3410-77-3	TICS	$\text{Si}(\text{NCO})_4$	196,15	1,442	186
Silicon tetrachloride	10026-04-7	–	SiCl_4	169,90	1,483	57,6
Dichlorosilane	4109-96-0	DCS	SiH_2Cl_2	101,0	1,220	8,3
Hexachlorodisilane	13465-77-5	–	Si_2Cl_6	268,88	1,562	144
Tetraethylorthosilicate	78-10-4	TEOS	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	208,33	0,933	168
3-Triethoxysilylpropylamine	919-30-2	APTES	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	221,37	0,946	217
Tris(<i>tert</i> -pentoxy)silanol	17906-35-3	TPS	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{SiOH}$	306,51	0,944	96...99
Tris(<i>tert</i> -butoxy)silanol	18166-43-3	TBS	$((\text{CH}_3)_3\text{CO})_3\text{SiOH}$	264,43	–	205...210
Vinyltrimethoxysilane	2768-02-7	VTMOS	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	148,23	0,970	123
Trivinylmethoxysilane	193828-96-5	TVMOS	$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiOCH}_3$	140,25	0,818	131

по CAS (Chemical Abstracts Service), аббревиатуры, молекулярная масса, плотность (γ , г/см³), и температура кипения реагентов при нормальных условиях ($T_{\text{кип}}$, °C) приведены в табл. 1.

Процесс с использованием триэтилсилана. Одной из первых публикаций по импульсному осаждению ТПДК является работа [7], в которой использован триэтилсилан $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Реагент напускался в потоке плазмоактивированного H_2 с последующим напуском в качестве второго реагента плазмоактивированного кислорода (в обоих случаях применялась микроволновая плазма мощностью 60 Вт). Основные характеристики процесса приведены в табл. 2. При увеличении длительности напуска активированного кислорода в пределах 1...10 с скорость осаждения уменьшалась в пределах 1,1...0,9 нм/цикл, однако никаких данных об адсорбции реагентов на поверхности образцов в публикации нет. Отметим, что полученные величины скорости осаждения значительно превышали оценочные величины для монослоя диоксида кремния, по разным данным составляющие ~0,2 нм или ~0,35 нм (см. пояснения ниже). Это указывает, что изученный процесс явно не соответствовал идее АСО.

Исследования авторов с помощью метода *in-situ* FTIR (Fourier Transfer Infrared Spectroscopy, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) показали, что атомарный водород реагирует с $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с образованием прочных связей Si-CH₃ и легко высвобождающих водород слабых связей Si-H. При дальнейшем окислении кремний-угле-

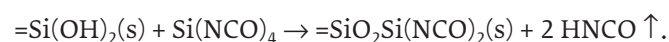
родсодержащего покрытия формируется неудовлетворительная структура пленок, со скоростями травления в разбавленной буферированной HF примерно в 10 раз превышающими таковые для термического диоксида кремния. Введение дополнительной обработки поверхности атомарным водородом до напуска плазмоактивированного окислителя позволило удалить часть углеродсодержащих групп и снизить скорости растворения в несколько раз. Конформность ТПДК составляла около 80% на структуре типа «канавка» с наклонными стенками 80 град, глубиной 1 мкм, шириной 0,85 мкм.

Процесс с использованием цианатов. Цианаты кремния, бора и фосфора (наиболее используемые элементы для оксидов, применяемых в микроэлектронике) известны достаточно давно [8]. Использование цианатов кремния для получения ТПДК изложено в публикациях [9-12]. Авторы [9] исследовали возможность получения ТПДК при комнатной температуре с участием цианата $\text{Si}(\text{NCO})_4$ и паров воды (см. табл. 2). Для выравнивания свойств поверхности подложки, общепринято называемого термином «терминирование» (насыщение группами OH), осуществлялась химическая обработка подложек Si(111), выдержка в разбавленной HF для удаления естественного диоксида и промывка в деионизованной воде в течение 10 мин. По приведенным в публикации рисункам процесса роста, схема процесса может быть представлена следующим образом.

Таблица 2. Некоторые обобщенные литературные данные о процессах осаждения ТПДК (прочерк – отсутствие данных)

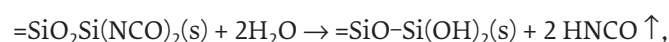
Ссылка	Предшественник Окислитель	T _d , °C	P _d , мм рт.ст.	Длительность цикла, с	Время экспозиции реагентов, с, или доза реагентов, L	W _d , нм/цикл
[7]	SiH(C ₂ H ₅) ₃ in H ₂ O ₂	250	1,0	32...80	1...20 1...10	0,9...1,1
[9]	Si(NCO) ₄ H ₂ O	25	400	257	5...120 25...500	0,17
[10]	Si(NCO) ₄ N(C ₂ H ₅) ₃	150	–	395	180 180	0,12
[12]	CH ₃ OSi(NCO) ₃ H ₂ O ₂ , O ₃	25	400	–	30 –	0,2
[13]	CH ₃ OSi(NCO) ₃ H ₂ O ₂	25	400	771	300 450	0,2
[14]	SiCl ₄ H ₂ O	327...407	10–50	–	1200 600	0,11
[20, 21]	SiH ₂ Cl ₂ O ₃ /O ₂	350	–	–	5×10 ⁹ L –	0,25
[22]	Si ₂ Cl ₆ O ₃ /O ₂	310...471	–	–	1×10 ⁸ L 1×10 ⁹ L	0,32
[23]	Si(C ₂ H ₅ O) ₄ -NH ₃ H ₂ O-NH ₃	25	~ 15	–	3,6×10 ⁹ L 4×10 ¹⁰ L	0,07...0,08
[26]	Si(C ₂ H ₅ O) ₄ O ₃ /O ₂	487...510	200...540	40...60	5...10 5...10	0,03...0,1
[27, 28]	APTES H ₂ O 10 масс.% O ₃ /O ₂	120...200	–	–	7...30 – –	0,06...0,085

1. Молекула цианата адсорбируется на терминированной поверхности кремния, представленной поверхностными (s) группами =Si(OH)₂(s), реагируя с ней с удалением с поверхности летучего (показаны стрелками с направлением вверх ↑) продукта HNCO:



Отметим, что такая схема процесса не отвечает идее АСО, поскольку подразумевает превращение собственно предшественника на поверхности при адсорбции без участия второго реагента.

2. На последующей стадии процесса при напуске паров воды идет превращение =SiO₂Si(NCO)₂(s) согласно уравнению:



также с образованием летучего продукта реакции HNCO и терминированной группами –ОН поверхности.

Однако экспериментально возможность реакции предшественника в отсутствие второго реагента не исследовалась. В работе показано насыщение скорости осаждения по парам воды и отсутствие такового для реагента-предшественника. В последнем случае имел место сначала резкий рост W_d и далее плавное нарастание; примерная точка перегиба имела место при 10 с. Полученные величины скорости осаждения около 0,17 нм/цикл авторы посчитали примерно вдвое меньшими величины монослоя SiO₂, оценка которого в ~0,35 нм была сделана ими, исходя из плотности термического диоксида кремния 2,21 г/см³ и извлечения кубического корня из усредненного объема молекулы SiO₂. В FTIR-спектрах ТПДК найдены характерные полосы

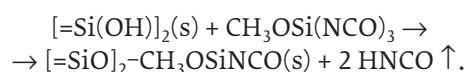
поглощения связи Si-O при 1073, 450, 800 см^{-1} , полоса при 2300 см^{-1} (Si-H), 3700 см^{-1} (-OH и H_2O), но не обнаружены связи Si-N, N-H. Исследования свойств с помощью методов Оже-спектроскопии (AES) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показало стехиометричность ТПДК и присутствие углерода и азота ниже предела обнаружения (менее нескольких атомных %).

Авторы работы [10] исследовали возможность реализации циклического процесса роста ТПДК с использованием $\text{Si}(\text{NCO})_4$ и триалкиламина $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с предельно низким содержанием водорода. Основанием для такого предположения послужили экспериментальные данные работы [11], в которой из этих же реагентов при традиционном низкотемпературном ХОГФ были получены конформные покрытия в структурах шириной 1 мкм и глубиной 2,7 мкм (аспектное отношение составляло 2,7). Данные о режимах осаждения и результатах приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что приведенная в публикации для более широкого температурного диапазона 80...200 °С скорость осаждения снижалась почти линейно от 0,2 до 0,1 нм/цикл, то есть никакого подтверждения наличия «Окна АСО» в публикации не было. Этот результат авторы (без экспериментальных доказательств) объяснили возможным наличием примесей в исходных реагентах, которые по-разному адсорбируются при снижении температуры.

В работе [12] авторов из той же исследовательской группы вместо $\text{Si}(\text{NCO})_4$ предложено использовать ряд других производных цианидов с целью вдвое увеличить скорость наращивания ТПДК до одного монослоя за цикл. Авторы предложили применять соединения общей формулы $\text{X}_n\text{Si}(\text{NCO})_{(4-n)}$, где в качестве X могут выступать атом водорода, галогена, алкильная или алкокси-группы, а n может быть 1, 2, 3, например: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCO})_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}(\text{NCO})_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{NCO})_3$. Авторы предположили, что наиболее удачным реагентом может быть самый малый по объему реагент с формулой H_3SiNCO ; при этом в качестве окислителя рассматривался озон. Ввиду отсутствия промышленно выпускаемого реагента H_3SiNCO экспериментальные исследования проведены с использованием $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{NCO})_3$ и H_2O_2 , а также озона. Условия экспериментов были близки к таковым в работе [9], в том числе использовалось терминирующее покрытие поверхности кремния группами -OH. Скорости наращивания оценены в 0,2 нм/цикл. Пленки были несколько обогащены кремнием, концентрация углерода в них снижалась добавлением импульса озона, что

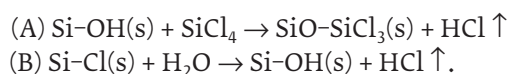
также позволяло снизить концентрацию Si-H связей по данным FTIR спектроскопии.

Развитием работы [12] явилась публикация [13] (см. данные табл. 2). Терминирующее покрытие осуществлялось аналогично работе [9], а промывка очищенной водой после травления в разбавленной HF осуществлялась в течение 1 минуты трехкратно с помощью ультразвуковой ванны. Процесс описан в целом аналогично показанному выше: молекула $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{NCO})_3$ адсорбируется на терминирующей поверхности кремния, реагируя с ней с удалением с поверхности летучего продукта HNCO:



Отметим, что предложенная авторами схема также изначально не отвечает идее АСО, поскольку подразумевает превращение предшественника на поверхности при адсорбции. На последующей стадии процесса при напуске паров перекиси водорода идет превращение с образованием продукта $=\text{SiO}-\text{Si}(\text{OH})_2$ и летучего продукта реакции HNCO. В работе приведены кривые насыщения скорости осаждения по реагентам до уровня 0,2 нм и при этом показано отсутствие роста ТПДК при нулевых экспозициях реагентов. Пленки были обогащены кремнием (Si : O = 1 : 1,73). Интересно отметить, что в данной работе авторы скорректировали свои предыдущие оценки величины монослоя [9], оценив его в интервале 0,19...0,21 нм на основании усреднения для разных вариантов кристаллического диоксида кремния.

Циклические процессы с использованием хлоридов кремния. Использование хлорпроизводных кремния (SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , Si_2Cl_6) для получения ТПДК рассмотрено в серии работ американских [14–19] (SiCl_4) и корейских авторов (SiH_2Cl_2 , Si_2Cl_6) [20–22]. Выращивание ТПДК по общей схеме $\text{SiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$ авторы [14] представили в виде двух последовательных реакций (A, B):



Для других хлоридов схемы реакций осаждения не рассматривались.

Особенностью, общей для всех исследованных процессов, оказалась необходимость выдерживания очень длительного времени экспозиции (то есть использования очень высоких доз реагентов) для достижения обычных для АСО величин скоростей

осаждения (некоторые данные о процессах приведены в табл. 2). Действительно, общим для цитированных публикаций являются аномально длительные времена напуска реагентов порядка десятков минут. Это эквивалентно очень большим дозам реагентов – порядка 10^9 L, что делает цикл осаждения неприемлемо протяженным, в то время как скорости наращивания за полный (А, В) цикл составляют около 0,11 нм/цикл [14]. При этом толщина монослоя в этой работе была оценена из плотности диоксида кремния 2,2 г/см³ на уровне 0,35 нм.

После первого обнаружения необходимости использования больших доз реагентов [14] были проведены исследования возможности применения катализаторов для снижения температуры осаждения и величин доз реагентов SiCl₄ и H₂O. Это оказалось возможным при использовании в качестве катализаторов пиридина (C₅H₅N) [15,16] или аммиака (NH₃) [17] (механизмы действия катализаторов рассмотрены в указанных публикациях), причем дозы снижались на 4...5 порядков величины, от 10^9 L до 10^4 ... 10^5 L. При этом при снижении температуры осаждения до 50...100 °С скорости осаждения составляли менее 0,04 нм/цикл, а при дальнейшем снижении температуры до комнатной скорости осаждения возрастали до 0,15...0,2 нм/цикл. В предположении, что режим АСО в случае применения катализаторов имеет место, возрастающий участок температурной зависимости при снижении температуры можно объяснить конденсацией (см. кривую 2 на рис. 2 в работе [6]). Однако проблемой использования азотсодержащих катализаторов является образование твердых продуктов NH₄Cl, например, при взаимодействии продукта реакции HCl с NH₃.

Авторы [20,21] исследовали процессы осаждения с участием SiH₂Cl₂ и озон-кислородной смеси в качестве второго реагента. Отметим, что данные процессы также обнаружили довольно большие требуемые дозы реагентов. При этом в пределах изученного температурного диапазона скорость осаждения в [21] обнаружила слабую обратную зависимость в интервале 350...450 °С (0,25...0,21 нм/цикл).

В отличие от публикаций [14–19], работах [20,21] приведены немногочисленные данные о составе (отношение [O]/[Si], [Cl]) и некоторых физико-химических свойствах (показатель преломления n_D, шероховатость поверхности (RMS), скорость растворения V_{etch} в разбавленной водой HF 500 : 1) АСО ТПДК из SiH₂Cl₂ и O₃ в сравнении с ТПДК, полученными при термическом окислении кремния и в реакторе ХОГФ низкого давления (ТО и РНД соответственно), см. табл. 3. Там же приведены данные диэлектри-

Таблица 3. Сравнительные данные о составе и свойствах ТПДК, полученного из SiH₂Cl₂ и O₃ [21] и Si₂Cl₆ и O₃ [22].

Ссылка	Способ	Реагенты	T _д , °С	[O]/[Si]	[Cl], ат.-%	n _D	RMS, нм	V _{etch} ,* нм/мин	k	Утечка, нА/см ²	Пробой, МВ/см	Заряд, 10 ¹¹ /см ²
[21,22]	ТО	H ₂ O	900	2,0	0,00	1,46	–	0,95	–	–	>8,0	–
[21,22]	РНД	SiH ₄ , N ₂ O	760	1,9	0,32	–	0,38	2,6	–	3,3	>8,0	–
[21]	АСО	SiH ₂ Cl ₂ , O ₃ /O ₂	300	2,0	0,33	1,42	0,193	3,7	–	1,9...4,8	8,0	–
	АСО	SiH ₂ Cl ₂ , O ₃ /O ₂	350	2,0	0,08	1,45	–	2,4	–	–	7,1	–
	АСО	SiH ₂ Cl ₂ , O ₃ /O ₂	400	2,0	0,11	1,45	–	2,3	–	–	7,9	–
	АСО	SiH ₂ Cl ₂ , O ₃ /O ₂	450	2,0	0,15	1,47	–	1,8	–	–	8,0	–
[22]	АСО	Si ₂ Cl ₆ , O ₃ /O ₂	420	–	0,00	–	–	2,3	–	2,6	7,5	2,0
	АСО	Si ₂ Cl ₆ , O ₃ /O ₂	436	1,99	0,00	–	–	2,1	4,05	1,89	9,75	1,9
	АСО	Si ₂ Cl ₆ , O ₃ /O ₂	453	–	0,00	–	–	1,7	4,06	1,8	8,4	2,0
	АСО	Si ₂ Cl ₆ , O ₃ /O ₂	471	1,84	0,00	–	–	2,05	4,35	2,64	8,0	5,2

Примечания: * разбавленная водой HF (500 : 1). Прочерк – отсутствие данных.

ческой проницаемости (k), тока утечки при стандартной величине приложенного электрического поля 3 МВ/см, пробоя ТПДК, заряда в ТПДК. Три последние электрические характеристики ТПДК определялись с помощью конденсаторов Al/ТПДК/p-Si с толщиной ТПДК 10 нм.

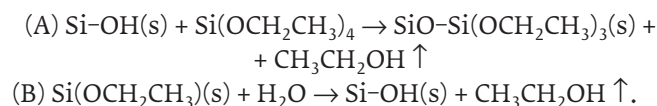
В работе [22] те же авторы исследовали осаждение ТПДК с использованием Si_2Cl_6 и O_3 . Температурная зависимость скорости осаждения была возрастающей от 0 до 0,6 нм/цикл со слабым изгибом при примерно 430...450 °С с $W_d \sim 0,3$ нм/цикл, которую можно принять за «окно АСО». В этой области состав ТПДК соответствует стехиометрии, а при более высоких температурах имеет место обогащение кремнием; при этом содержание хлора во всех образцах было ниже предела обнаружения. Исследование свойств ТПДК было выполнено по аналогичной с [21] методике и результаты суммированы в табл. 3, из которой можно видеть приемлемые характеристики ТПДК, полученного при 453 °С.

Помимо аномально длительных времен напуска реагентов общим недостатком процессов с использованием хлорсиланов является образование коррозионно-активного хлористого водорода в качестве побочного продукта реакции, или образование твердых осадков в процессах с использованием азотсодержащих реагентов.

Процессы с кислородсодержащими предшественниками.

В литературе рассмотрены несколько вариантов использования кислородсодержащих реагентов-предшественников кремния.

Авторы [23] с помощью метода FTIR спектроскопии исследовали взаимодействие реагента TEOS с парами воды в присутствии аммиака в качестве катализатора при комнатной температуре на частицах ZrO_2 и BaTiO_3 . Двухступенчатая реакция представлена авторами следующими схемами:



По мнению авторов, TEOS является хорошей заменой SiCl_4 , который в присутствии аммиака формирует соли типа NH_4Cl [15-17], а в случае TEOS продуктом реакции является этанол. Исследования базировались на информации [24,25], в которых рассматривалась каталитическая активность различных аминов в отношении реакций силилирования поверхностей кремнийсодержащих порошков с использованием алкоксисиланов. Скорости осаждения

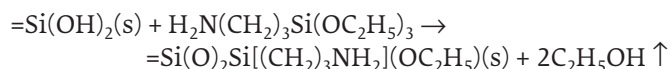
составляли 0,07...0,08 нм/цикл, при этом дозы реагентов были очень большими, а длительность напуска реагентов составляла по 60 мин, делая процессы в принципе непригодными к практическому использованию.

В работе [26] приведены результаты экспериментальных исследований на промышленной установке закономерностей роста слоев диоксида кремния при низкой температуре окислением реагента TEOS смесью O_3/O_2 в условиях субатмосферного давления и последовательно-импульсной подачи реагентов в реактор. Цель работы заключалась в исследовании возможности разработки высокоэффективного процесса осаждения диоксида кремния для структур с «агрессивными» аспектными отношениями непосредственно на стандартизированном промышленном оборудовании. Исходя из очень слабой обратной температурной зависимости скорости осаждения в исследованном температурном диапазоне, его можно было бы считать «окном АСО». Однако при отсутствии озона в смеси O_3/O_2 имела место скорость осаждения порядка 0,01 нм/цикл, что оставляет возможность предположения либо реакции TEOS с кислородом, либо реакции термического превращения TEOS с последующим окислением.

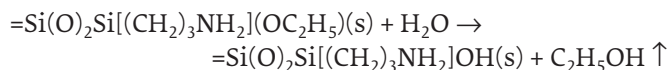
Авторы работ [27,28] исследовали предшественник АРТЕС – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; вторыми реагентами выступали пары воды и озон, подаваемые последовательно. Идея авторов заключалась в том, что если при осаждении из полностью замещенного алкокси-группами моносилана (TEOS) необходим аммиак в качестве катализатора [23], то замена одной алкокси-группы в молекуле TEOS на одну аминокильную группу должна позволить исключить необходимость катализатора за счет т.н. «самокатализа». Действительно, осаждение ТПДК из такого реагента осуществлялось при сильно сниженной температуре осаждения при относительно небольших дозах реагента, см. табл. 2.

Циклическая схема трехстадийного процесса роста ТПДК [27] показана ниже в виде общепринятых схем реакций:

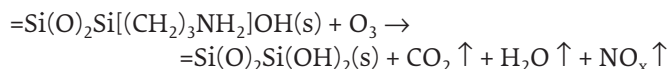
Стадия 1: при подаче предшественника к подложке, терминированной группами -ОН происходит процесс адсорбции с выделением молекул этанола:



Стадия 2: в реакционную камеру подаются пары воды, и происходит гидролиз с выделением молекул этанола:



Стадия 3: в реакционную камеру подается озон и происходит окисление аминогруппы, в результате чего на образовавшемся слое формируется поверхность, терминированная группами -ОН:



Самокатализ предположен авторами на первой и второй стадиях процесса, однако детального пояснения этого эффекта не приводится. В работе [28] авторы той же группы исследовали физико-химические, оптические и электрофизические свойства ТПДК на различных типах подложек (кремний разного типа, кварцевое стекло) прошедших различные стандартные химобработки, известные под аббревиатурой RCA. Отметим исследования состава ТПДК: содержание углерода и азота – минимальное, водород присутствует на уровне 6,6 ат.% в связанном в виде групп Si-OH. Присутствием этих групп авторы объяснили повышенную величину диэлектрической постоянной после осаждения ТПДК – 6,1 (такие результаты ранее были приведены в публикации [29] для плазменного осаждения ТПДК), которая после быстрого термического отжига при 1000 °С возвращалась к типичной величине 3,6, что приводит к снижению концентрации водорода и, следовательно, -ОН групп.

Авторы работы [30] исследовали АСО на наночастицах ZrO₂ из нескольких типов предшественников, в том числе кислородсодержащих CH₂=CHSi(OCH₃)₃ (VTMOS) и (CH₂=CH)₃SiOCH₃ (TVMOS) с использованием в качестве окислителя H₂O/H₂O₂. Было установлено, что при температурах 200...400 °С осаждение ТПДК происходит с крайне малой скоростью. Это было объяснено авторами низкой реакционной способностью поверхностных групп Si-OH с группами Si-OR и «высоким кинетическим барьером для разрыва связей Si-C».

Авторы публикаций [30-33] исследовали процессы роста ТПДК из реагентов группы силанолов: (CH₃CH₂C(CH₃)₂O)₃SiOH и ((CH₃)₃CO)₃SiOH с участием триметилалюминия Al(CH₃)₃ (ТМА) в качестве катализатора процессов. В [31, 32] предположены схемы процессов роста, в которых ТМА является скорее не катализатором, а активным участником формирования покрытий, так что они представляют собой скорее ламинатные покрытия, чем чистый ТПДК. В [31] представлены данные о прекрасной конформ-

ности осаждения для сужающихся канавок в кремнии глубиной 7 мкм и переменным диаметром по глубине от 0,2 до 0,1 мкм.

Авторы провели исследование при температурах 200...300 °С и нашли, что при импульсной подаче реагентов имели место насыщения по дозам реагентов. Это явилось основанием для введения термина «Быстрое АСО» (“Rapid ALD”), однако представленные в работах аномально высокие скорости наращивания до ~ 12...28 нм/цикл свидетельствуют однозначно не в пользу трактовки процессов, как идущих по механизму АСО. Вторым вариантом названия для исследованных каталитических процессов было предложено «попеременное послойное осаждение» (“alternating layer deposition”) и представлена схема формирования ламинатных слоев из оксидов кремния и алюминия [31]. В работах [33, 34] приведены некоторые данные о свойствах ТПДК (скорости растворения, в разы большие по отношению к термическому диоксиду кремния, чем в работах [20-22], напряжения пробоя менее 7 МВ/см, диэлектрическая проницаемость выше 4,73...6,38). Отмечено, что свойства ТПДК существенно улучшаются при возрастании температуры осаждения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе результаты анализа экспериментальных данных проанализированных циклических процессов указывают на несколько важных особенностей:

- всеми авторами проводилась предварительная подготовка поверхности образцов (терминирование поверхности) кремния гидроксильными группами -ОН. Фактически во всех рассмотренных случаях первичное взаимодействие предшественников имело место с поверхностными группами Si-OH и далее по ходу процесса происходило повторяющееся формирование гидроксильных поверхностей на образце в ходе каждого цикла осаждения;

- использовались очень большие дозы реагентов и/или времена их экспозиции, что свидетельствует о возможности преобразования предшественника в некий промежуточный продукт при его взаимодействии с поверхностью объектов. При этом почти во всех работах отсутствуют данные о возможности протекания процессов формирования пленки в отсутствие второго реагента (то есть при дозе второго реагента равной нулю). Из рассмотренных выше, по мнению автора, с точки зрения применимости потенциально, могут рассматриваться только

процессы из $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с плазменной активацией H_2 , O_2 [7] и процесс с использованием тетраэтоксисилана с озон-кислородной смесью [26], длительность цикла в которых наименьшая из исследованных и, по-видимому, еще может оптимизироваться в сторону сокращения. Интерес также представляют реагенты, в которых алкокси-группы замещены амино-группами;

- отсутствуют экспериментальные подтверждения наличия «Окна АСО» во всех проанализированных работах, несмотря на то, что все они изначально декларировались как исследования АСО. По приведенным экспериментальным данным «Окна АСО» можно было бы оценочно предполагать для систем $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{O}_3/\text{O}_2$ (350...450 °C) [20, 21], $\text{Si}_2\text{Cl}_6 - \text{O}_3/\text{O}_2$ (400...453 °C) [22] и TEOS - O_3/O_2 (487...451 °C) [26];

- в опубликованных работах нет сведений о нуклеационных задержках при росте ТПДК, что свидетельствует о слабом вкладе нуклеационных явлений. Вероятно, это обусловлено тем, что во всех случаях использовались образцы с терминированием поверхности группами -ОН, выравнивающими свойства поверхности;

- величины скоростей осаждения в большинстве исследованных процессов не превышают монослоя, который определен как 0,2...0,35 нм;

- данные о конформности роста ТПДК в исследованных процессах на сложных структурах практически отсутствуют;

- данные о свойствах представлены в литературе индивидуальными публикациями без подтверждения разными группами исследователей.

Касательно реализации режимов АСО, предполагающих эффект «самоограниченной адсорбции» одного из реагентов на поверхности подложки с последующей его реакцией с подаваемым в реактор вторым реагентом, то обсуждаемые в литературе схемы исследованных процессов скорее противостоят идее АСО. Действительно, терминирование поверхности группами -ОН с образованием на поверхности применительно к кремниевой основе образцов групп $=\text{Si}(\text{OH})_2$ означает, что поступающий к ним из газовой фазы предшественник вступает в реакцию с образованием некоторого промежуточного продукта на подложке и летучего побочного продукта в газовой фазе. При этом на следующем этапе при подаче второго реагента авторами также предполагается химическая реакция с образованием нового слоя гидроксила. Таким образом, схемы процесса формирования ТПДК из рассмотренных реагентов скорее отвечают многостадийным схемам процессов ХОГФ. В связи с этим проанализи-

рованные процессы осаждения ТПДК автор охарактеризовал бы не как АСО, а как циклические процессы импульсного осаждения из газовой фазы, в том числе катализируемые процессы. В пользу этого, например, однозначно свидетельствуют аномально (в разы и десятки раз более монослоя) высокие скорости осаждения ~ 28 нм/цикл [33] и $\sim 2,2$ нм/цикл [34], обнаруженные для процессов осаждения, названных «Rapid ALD», или «alternating layer deposition».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ и обобщение результатов исследований показывают, что терминирование поверхности кремния гидроксильными группами является обязательным условием для роста ТПДК. При этом однозначного свидетельства роста ТПДК в циклических импульсных по организации процессах по механизму АСО в рассмотренных публикациях не представлено.

Принципиальным общим недостатком рассмотренных циклических процессов формирования ТПДК с участием производных силана, цианатов, хлорсиланов, кислородсодержащих реагентов является необходимость использования очень больших доз реагентов и, соответственно, длительности экспозиции. Это делает такие процессы неприемлемыми для практического использования в микроэлектронных технологиях. Из рассмотренных в настоящей работе реагентов-предшественников с точки зрения организации процессов потенциально могут рассматриваться единицы [7, 26].

С точки зрения управления процессами интересным вариантом представляется использование азотсодержащих катализаторов, простейшим из которых является аммиак. Однако организация процесса получения тонких пленок с использованием катализаторов из общих соображений является очень сложной задачей и, по-видимому, до сих пор практических примеров таких технологических процессов нет. Вариантом развития этого направления, по-видимому, могут служить активные исследования последнего десятилетия с использованием силанов, в состав которых входят аминогруппы, например, $\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$, $\text{SiH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, а также смешанных кислород- и азотсодержащих реагентов типа $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Процессы с участием этих типов реагентов-предшественников будут предметом третьей части работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ritala M., Leskelä M.** Atomic Layer Deposition / in Handbook of Thin Film Materials. Vol. 1. Nalwa H.S. Ed. Academic Press. San Diego, 2001, pp. 103-159.
2. **George S.M.** Atomic Layer Deposition: An Overview // Chem. Rev., 2010, vol. 110, no. 1, pp. 111-131.
3. **Niinistö L., Ritala M., Leskelä M.** Synthesis of oxide thin films and overlayers by atomic layer epitaxy for advanced applications // Materials Science and Eng., 1996, vol. B41, pp.23-29.
4. **Ritala M., Kukli K., Rahtu A., Räisänen P.I., Leskelä M., Sajavaara T., Keinonen J.** Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Source // Science, 2000, vol. 288, pp. 319-321.
5. **Niinistö L., Päliväsaari, Niinistö J., Putkonen M., Nieminen M.** Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials // Phys. Stat. Sol., (a), 2004, vol. 201, no. 7, pp. 1443-1452.
6. **Васильев В.Ю.** Атомно-слоевое осаждение тонких пленок диоксида кремния для микро- и нанoeлектроники. Часть 1. Постановка задач, методология осаждения пленок // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника, 2019. №4(176). С. 45-53.
7. **Sakaue H., Nakasako T., Nakaue K., Kusuki T., Miki A., Horiike Y.** Digital chemical vapor deposition of silicon oxide/nitride and its surface reaction study // Mat. Res. Soc. Symp., 1993, vol. 284, pp. 169-180.
8. **Forbs G.S., Anderson H.H.** Cyanates of Silicon, Phosphorus and Boron. Instability of Certain Ternary Boron Compounds // J. Amer. Chem. Soc., 1940, vol. 62, no. 4, pp. 761-763.
9. **Gasser W., Uchida Y., Matsumura M.** Quasi-monolayer deposition of silicon dioxide // Thin Solid Films, 1994, vol. 250, pp. 213-218.
10. **Yamaguchi K., Imai S., Ishitobi N., Takemoto M., Miki H., Matsumuro M.** Atomic-layer chemical-vapor-deposition of silicon dioxide films with an extremely low hydrogen content // Appl. Surf. Sci., 1998, vol. 130-132, pp. 202-207.
11. **Uchida Y., Takei S., Matsumura M.** Step-Coverage Characteristics of Silicon-Dioxide Films Formed by a New Low-Temperature Chemical-Vapor-Deposition Method // Jpn. J. Appl. Phys., 1997, vol. 36, Part 2, no. 8A, pp. 993-995.
12. **Morishita S., Gasser W., Usami K., Matsumura M.** New substances for atomic-layer deposition of silicon dioxide // J. Non-Cryst. Solids, 1995, vol. 187, pp. 66-69.
13. **Morishita S., Uchida Y., Matsumura M.** Atomic-Layer Chemical-Vapor-Deposition of SiO₂ by Cyclic Exposures of CH₃OSi(NCO)₃ and H₂O₂ // Jpn. J. Appl. Phys., 1995, vol. 34, Part 1, no. 10, pp. 5738-5742.
14. **Sneh O., Wise M.L., Ott A.W., Okada L.A., George S.M.** Atomic layer growth of SiO₂ on Si(100) using SiCl₄ and H₂O in a binary reaction sequence // Surf. Sci., 1995, vol. 334, pp. 135-152.
15. **Klaus J.W., Sneh O., George S.M.** Growth of SiO₂ at Room Temperature with the Use of Catalyzed Sequential Half-Reactions // Science, 1997, vol. 278, no. 12, pp. 1934-1936.
16. **Klaus J.W., Sneh O., Ott A.W., George S.M.** Atomic layer deposition of SiO₂ using catalyzed and uncatalyzed self-limiting surface reactions // Surf. Rev. and Lett., 1999, vol. 6, no. 3, 4, pp. 435-448.
17. **Klaus J.W., George S.M.** Atomic layer deposition of SiO₂ at room temperature using NH₃-catalyzed sequential surface reactions // Surf. Sci., 2000, vol. 447, pp. 81-90.
18. **Kang J.K., Musgrave C.B.** Mechanism of atomic layer deposition of SiO₂ on the silicon (100)-2x1 surface using SiCl₄ and H₂O as precursors // J. Appl. Phys., 2002, vol. 91, no. 5, pp. 3408-3414.
19. **Du Y., Du X., George S.M.** SiO₂ film growth at low temperatures by catalyzed atomic layer deposition in a viscous flow reactor // Thin Solid Films, 2005, vol. 491, pp. 43-53.
20. **Lee J.-H., Kim U.-J., Han C.-H., Rha S.-K., Lee W.-J., Park C.-O.** Investigation of Silicon Oxide Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition Using SiH₂Cl₂ and O₃ as the Precursors // Jpn. J. Appl. Phys., 2004, vol. 43, no. 3a, pp. L328-L330.
21. **Lee W.-J., Han C.-H., Park S.-K., Lee Y.-S., Rha S.-K.** Atomic Layer Deposition and Properties of Silicon Oxide Thin Films Using Alternating Exposures to SiH₂Cl₂ and O₃ // Jpn. J. Appl. Phys., 2010, vol. 49, Paper № 071504, 4 pages.
22. **Lee S.W., Park K., Han B., Son S.-H., Rha S.K., Park C.-O., Lee W.-J.** Atomic Layer Deposition of Silicon Oxide Thin Films by Alternating Exposures to Si₂Cl₆ and O₃ // Electrochem. Solid State Lett., 2008, vol. 11, no. 7, pp. G23-G26.
23. **Ferguson J.D., Smith E.R., Weimer A.W., George S.M.** ALD of SiO₂ at Room Temperature Using TEOS and H₂O with NH₃ as the Catalyst // J. Electrochem. Soc., 2004, vol. 151, no. 8, pp. G528-G535.

24. **Blitz J.P., Murthy S.R.S., Leyden D.E.** The Role of Amine Structure on Catalytic Activity for Silylation Reactions with Cab-O-Sil // *J. Coll. Interface Sci.*, 1988, vol. 126, no. 2, pp. 387–392.
25. **Bogart G.R., Leyden D.E.** Investigations of Amine-Catalyzed Gas Phase Adsorption Silylation Reactions, 1994, *J. Coll. Interface Sci.*, 1988, vol. 167, pp. 27–34.
26. **Vasilyev V.Yu.** Evaluation of Low Temperature TEOS-Ozone Silicon Dioxide Thin Film CVD under Sub-Atmospheric Pressure Using Consecutively Pulsed Reactant Injection // *ESC J. Solid State Sci. Techn.*, 2015, vol. 4, no. 1, pp. N3164–N3167.
27. **Banchman J., Zierold R., Chong Y.T., et al.** A Practical, Self-Catalytic, Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, vol. 47, pp. 6177–6179.
28. **Hiller D., Zierold R., Banchman J., et al.** Low temperature silicon dioxide by thermal atomic layer deposition: Investigation of material properties // *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, no. 6, pp. 064314–1/10.
29. **Flower B., O'Brien E.** Relationships between the material properties of silicon oxide films deposited by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition and their use as an indicator of the dielectric constant // *J. Vac. Technol. B.*, 1994, vol. 12, no. 1, pp. 441–448.
30. **Burton B.B., Kang S.W., Rhee S.W., George S.M.** SiO₂ Atomic Layer Deposition Using Tris(dimethylamino)silane and Hydrogen Peroxide Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy // *J. Phys. Chem.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 8249–8257.
31. **Hausmann D., Becker J., Wang S., Gordon R.G.** Rapid Vapor Deposition of Highly Conformal Silica Nanolaminates // *Science*, 2002, vol. 298, iss. 5592, pp. 402–406.
32. **Burton B.B., Boleslawski M.P., Desombre A.T., George S.M.** Rapid SiO₂ Atomic Layer Deposition Using Tris(tert-pentoxy)silanol // *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, no. 22, pp. 7031–7043.
33. **Won S.-J., Kim J.R., Suh S., Lee N.-I., Hwang C.S., Kim H.J.** Effect of Catalyst Layer Density and Growth Temperature in Rapid Atomic Layer Deposition of Silica Using Tris(tert-pentoxy)silanol // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, vol. 3, pp. 1633–1639.
34. **Choi D., Kim B.-K., Chung K.-B., Park J.-S.** Studies on optical, chemical, and electrical properties of rapid SiO₂ atomic layer deposition using Tris(tert-butoxy)silanol and trimethyl-aluminum // *Mater. Res. Bulletin*, 2012, vol. 47, pp. 3004–3007.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ДАТЧИКОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ХОЛЛА И ИХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

► **В.А. Нагнойный**
АО «НИИМЭ»

Рассмотрены современные и перспективные варианты конструкций датчиков Холла, среди которых: датчик Холла на гибкой подложке, вертикальные датчики Холла с изоляционной областью и полевой датчик Холла на КНИ. Проведен анализ характеристик, улучшенных в результате внедрения новых конструкций.

ANALYSIS OF MODERN MAGNETIC FIELD SENSORS BASED ON THE HALL EFFECT AND THEIR PROMISING DESIGNS

V.A. Nahnoiny
«MERI», SC

Modern and promising design options for Hall sensors are considered, including: a Hall sensor on a flexible substrate, vertical Hall sensors with an insulating region, and a field Hall sensor at the SOI. The analysis of the characteristics improved as a result of the introduction of new designs.

ВВЕДЕНИЕ

С датчиками магнитного поля человечество знакомо с давних времен. В качестве навигационных устройств первые магнитные компасы были использованы более 2000 лет назад. В настоящее время область применения устройств детектирующих присутствие и изменение магнитных полей значительно расширилась в том числе благодаря стремительному развитию микроэлектронной отрасли [1]. Такие устройства используются при считывании информации с жестких дисков, в устройствах позиционирования [2], в диагностике и лечении в медицине, в том числе для изучения функций мозга, обнаружения магнитных аномалий и др. Основными критериями классификации датчиков магнитного поля являются физические эффекты детектирования, а также чувствительность датчиков. С этих позиций, все магниточувствительные устройства можно разделить на три категории: высокой, средней и низкой чувствительности (рис. 1).

В настоящей работе на основе литературных источников рассмотрены особенности некоторых современных и перспективных конструкций датчиков Холла, характеризующих основные направления их развития.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИИ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ХОЛЛА

В присутствии магнитного поля эффект Холла наблюдается в любом веществе несущем ток, следовательно, любое полупроводниковое устройство потенциально чувствительно к магнитному полю. На сегодняшний день известны полупроводниковые устройства, использующие эффект Холла как таковой или в комбинации с другими эффектами: Эффектом поля, инжекцией носителей, модуляцией тока канала холловской структуры. Помимо обычных датчиков Холла к магниточувствительным структурам относятся магнитодиоды, полевые и биполярные магнитотранзисторы, доменные магнитометры [4].

Одно из преимуществ датчиков Холла заключается в их технологической совместимости с технологией интегральных микросхем. Кроме того, в силу простоты конструкции холловская структура может быть выполнена на гибкой плате. В качестве примера такой структуры можно привести недавнюю разработку датчика Холла на гибкой подложке с использованием графена (рис. 2) [5].

Процесс создания датчика заключается в переносе отдельно выращенной графеновой пленки на

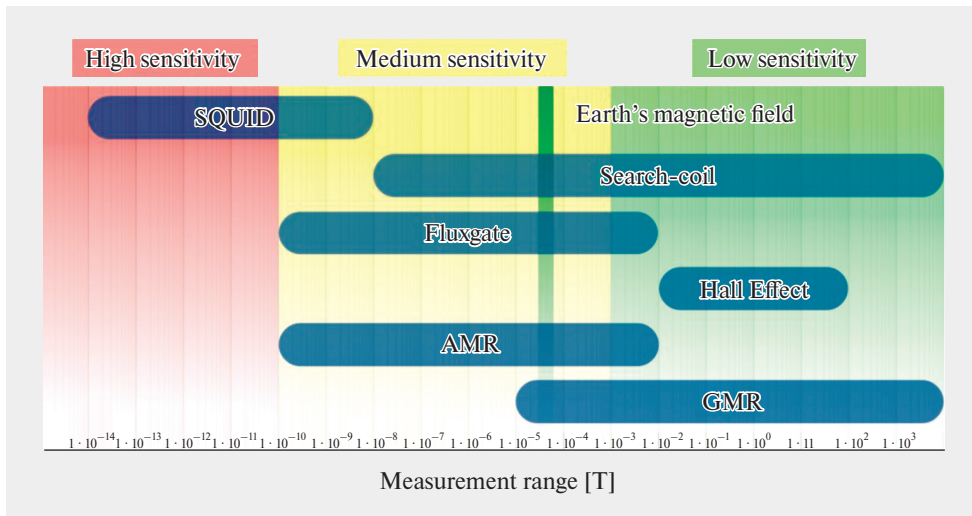


Рис. 1. Шкала чувствительности датчиков магнитного поля: СКВИДы (SQUID), феррозонды (Fluxgate), магниторезистивные датчики (AMR, GMR), катушки индуктивности (Search-coil), датчики на эффекте Холла (Hall Effect) [3].

полиимидную основу. После чего на ее поверхности формируются никелевые контакты. Толщина таких устройств составляет около 50 мкм, а расстояние между электродами 18 мкм. Минимальный радиус изгиба, при котором не наблюдается деградация параметров – 4 мм. Помимо прочностных характеристик, обеспечивающих целостность активного слоя при изгибе, графен обладает высокой подвижностью носителей заряда, которая при комнатной температуре может достигать $250\,000\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [6], в то время как в кремнии *n*-типа подвижность носителей составляет около $1300\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [7]. Учитывая тот факт, что величина напряжения Холла пропорциональна подвижности носителей заряда (1), стоило ожидать колоссальный прирост в чувствительности у таких устройств.

$$V_H \approx \mu_H \frac{w}{l} G_H V_b B \quad (1)$$

Однако такого выявлено не было. Дело в том, что при изготовлении использовался многослойный графен, у которого подвижность значительно меньше

приведенного выше значения. Более того, сильная деградация подвижности связана с технологическими операциями, в ходе которых материал «загрязнялся» чужеродными атомами и в процессе изготовления приборной структуры в пленке графена возникали механические напряжения. В итоге чувствительность гибких датчиков Холла составила $0,096\text{ В}/\text{В} \cdot \text{Тл}$ ($V_b = 50\text{ мВ}$) или $79\text{ В}/\text{А} \cdot \text{Тл}$ ($I_c = 62\text{ мкА}$). Тем не менее эти показатели сравнимы с чувствительностью современных кремниевых

датчиков Холла на жесткой подложке. Диапазон измерения интенсивности магнитных полей у созданных на сегодня гибких датчиков Холла на основе графена – единицы миллитесла.

В [8, 9] представлены вертикальные датчики Холла. От классических планарных структур Холла их отличает то, что область, где наблюдается эффект Холла перпендикулярна поверхности (рис. 3).

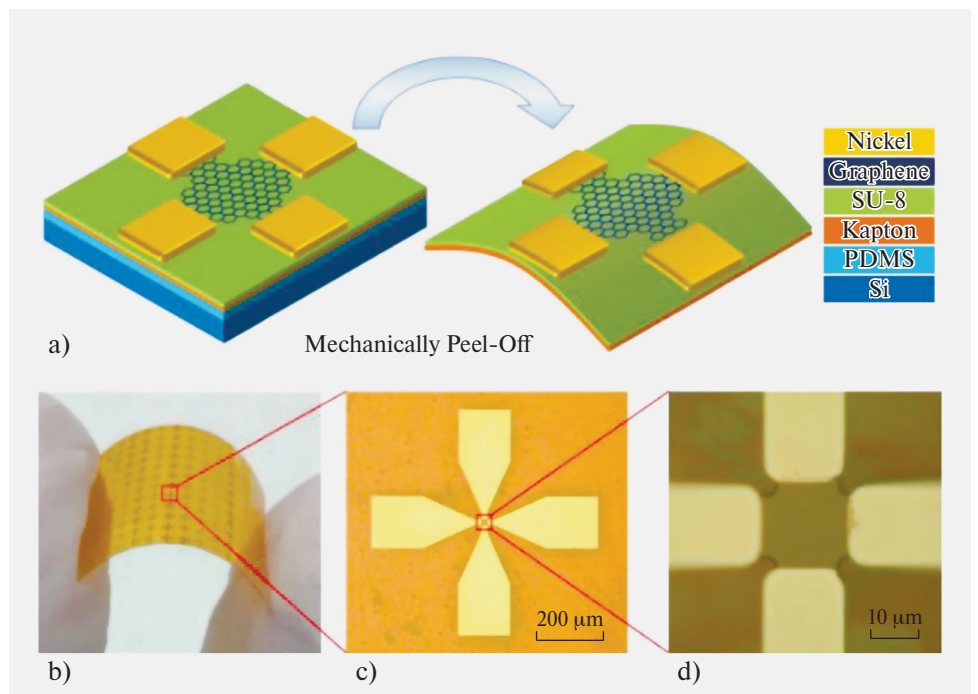


Рис. 2. Схематический вид датчика и описание структурных слоев (а). Фотографии реальных образцов гибких датчиков Холла (b–d).

В [11] представлен оригинальный способ повышения чувствительности таких устройств. Сущность изобретения вытекает из анализа влияния горизонтальной и вертикальной составляющих плотности тока на напряжение Холла (рис. 4).

Основываясь на результатах моделирования, показано, что из-за силового действия на вертикальную составляющую дрейфовой скорости электронов в левой части вертикального датчика ток усиливается, а в правой - уменьшается. Причем, возникающая разность токов линейно связана с индукцией контролируемого магнитного поля (2).

$$V_H = B_z R_H J_y \Delta L \quad (2)$$

Повышение чувствительности заключается в формировании изоляционных областей (щелей), препятствующих протеканию тока в направлении поверхности датчика и смещающих плотность тока вглубь, повышая тем самым вертикальную составляющую плотности тока (рис. 5).

Внедрение в конструкцию вертикального датчика Холла изоляционных щелей привело к повышению чувствительности на 23%.

В [12-14] представлена перспективная конструкция горизонтального датчика Холла. Речь в работах идет о полевом датчике Холла (ПДХ) - устройстве, совмещающем в себе принципы работы датчика Холла и полевого транзистора. По сути, это беспереходной полевой транзистор, имеющий дополнительную пару омических контактов на боковых сторонах, с помощью которых измеряют напряжения Холла (рис. 6). Датчик изготовлен на КНИ структуре и имеет две полевые управляющие системы. Первая, в виде МДП структуры, традиционно сформирована на внешней поверхности канала. В качестве второй используется структура, включающая, скрытый диэлектрический слой, толщину утоненной

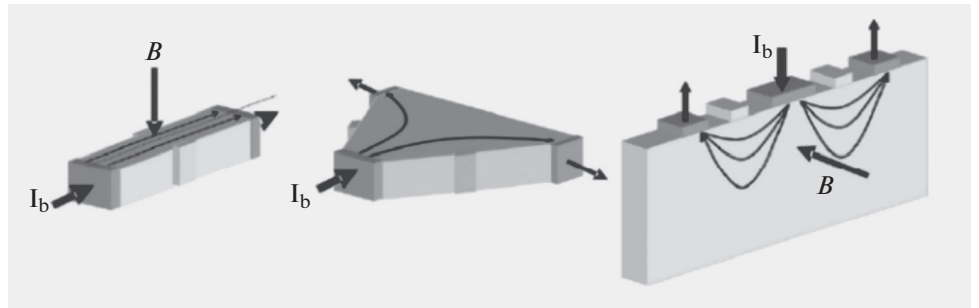


Рис. 3. Трансформация планарного датчика Холла в вертикальный [10].

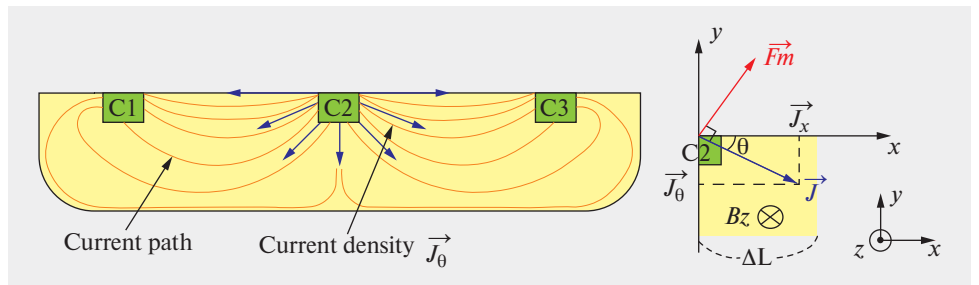


Рис. 4. Пути протекания тока и в вертикальном датчике Холла.

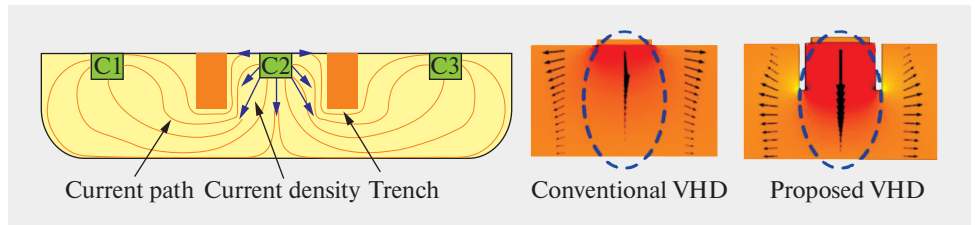


Рис. 5. Схематическое представление изоляционных щелей, а также распределение плотности тока до и после их формирования.

кремниевой подложки и осажденный на ее тыльную сторону тонкий металлический слой.

Такой тип конструкции предполагает значительное улучшение характеристик холловских датчиков за счет малой толщины рабочего слоя кремния на поверхности захороненного слоя диэлектрика в КНИ структуре. Толщина рабочего слоя современных КНИ и, следовательно, толщина t рабочего слоя холловской структуры, по которой протекает ток, составляет десятые доли микрона. В соответствии с (3) это означает, что в сравнении с аналогами на гомогенных подложках кремния, где рабочий слой холловской структуры порядка микрометра, можно добиться повышения чувствительности примерно на порядок.

$$V_H = G \frac{R_H}{t} IB \quad (3)$$

Кроме того, конструкция ПДХ позволяет повысить пороговую чувствительность и разрешающую

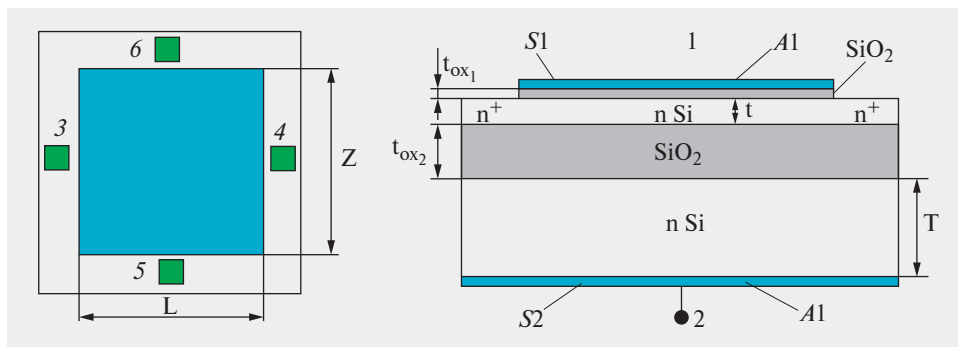


Рис. 6. Вид сверху и поперечный разрез конструкции ПДХ на КНИ.

способность датчиков Холла, которые определяются, в первую очередь, шумами и начальной разностью потенциалов на холловских контактах в отсутствие магнитного поля. Возникновение начального напряжения связано со структурной асимметрией тела датчика, а также с неидеальностью взаимного расположения холловских контактов.

В зависимости от диапазона рабочих частот у датчиков Холла выделяют 3 шумовые компоненты: на низких частотах – фликер-шум ($1/f$) и генерационно-рекомбинационный шум, при превышении граничной частоты (~ 100 кГц) – шум, обусловленный тепловым движением носителей заряда (Джонсоновский) (рис. 7) [15].

При детектировании статических или квазистатических магнитных полей, ток канала ПДХ можно модулировать сменой потенциалов на затворах. Модуляция на частоте 100 кГц и выше, позволит избавиться от фликер-шума, повысив пороговую чувствительность ПДХ примерно на порядок. Однако

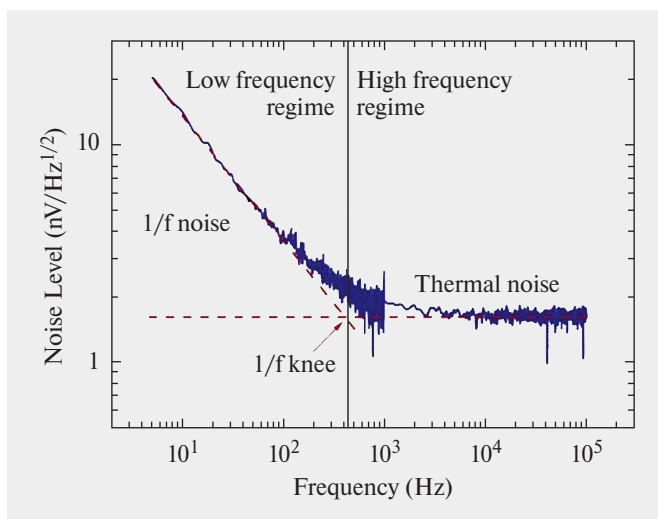


Рис. 7. Типичный спектр шума для датчиков Холла [16].

такая мера повышения пороговой чувствительности эффективна только при значительном подавлении остаточной разницы потенциалов, которая может достигать значений, эквивалентных присутствию магнитного поля в 5–50 мТл.

Существуют методики, основанные на схемных включениях элементов Холла, позволяющие опреде-

лять величину остаточного напряжения и отфильтровывать ее из выходного сигнала. Данные методики позволяют снизить пороговую чувствительность датчиков Холла до единиц $\text{мкТл} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$, а использование в конструкции магнитных концентраторов дало возможность регистрировать магнитные поля интенсивностью в сотни $\text{нТл} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ [17].

Помимо детектирующих свойств, конструкция предполагает повышение верхнего температурного предела с 120°C до $\sim 300^\circ\text{C}$ и обеспечение радиационной стойкости ПДХ. Данный факт обусловлен наличием скрытого диэлектрика в КНИ, который предотвращается попаданием в канал носителей заряда активированных из подложки температурой либо в результате действия ионизирующего излучения [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к датчикам Холла подтверждает растущий спрос рынка. Выпуск датчиков магнитного поля исчисляется миллиардами штук в год. Объем рынка датчиков магнитного поля, по данным компании Grand View Research, в этом году превысил \$2,0 млрд, причем половина объема проданных в США датчиков магнитного поля приходится на датчики Холла. Основные направления развития таких датчиков лежат в области получения тонких полупроводниковых пленок с высокой электрической проводимостью, разработки новых многозатворных конструкций датчиков Холла, позволяющих использовать более сложные схемы исключения шумов из информационного сигнала. Кроме того, ведутся работы по миниатюризации холловских структур, а также их реализация в виде 3D сборок для одновременного контроля магнитного поля по трем направлениям, что актуально для задач навигации. Достижение для некриогенных датчиков НЧ и постоянного магнитного поля порога чувствительности ниже 10^{-11} Тл позволит

более активно использовать их в области анализа полей биологических объектов, в том числе в медицине.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Красников Г.Я., Горнев Е.С.** Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО «НИИМЭ И МИКРОН» // В сборнике: История отечественной электроники в 2-х томах. Москва, 2012. С. 539–563.
2. **Итальянцев А.Г., Захаров П.С., Нагнойный В.А.** «3D многофункциональная гибридная сборка с магниточувствительным датчиком для навигации в магнитном поле Земли». Тезисы докладов II научно-технической конференции «Навигация по гравитационному и магнитному полям Земли. Новые технологии». ВНИИФТРИ, 29–31 октября 2019 г. С. 46.
3. **Caruso M.J.** A new perspective on magnetic field sensing // Honeywell Inc., 1998. Vol. 5/98.
4. **Baltes H.P., and Popovic R.S.** Integrated semiconductor magnetic field sensors // Proc. IEEE, 1986. Vol. 741107–1132
5. **Wang Z., Shaygan M., Otto M., Schall D. & Neumaier D.** Flexible Hall sensors based on graphene // Nanoscale, 2016. Vol. 8, 7683–7687.
6. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.** Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science, 2004. Vol. 306, 666–669.
7. **Sze S.M., Irvin J.C.** Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300 °K // Solid-State Electronics, 1968. Vol. 11, 599–602.
8. **Roumenin Ch., Kostov P.** Planar Hall effect device, Bulgarian Patent N037208, 1983.
9. **Popovic R.S.** The vertical Hall-effect device // IEEE Electron Devices Lett, 1984. Vol. 5, 357–358.
10. **Sanfilippo S.** Hole probes: physics and application to magnetometry // Paul Sherrer Institut, Villigen, Switzerland, 2010.
11. **Sein O., Byung-Jun J., Hyungil C.** Sensitivity Enhancement of a Vertical-Type CMOS Hall Device for Magnetic Sensor // Journal of electromagnetic engineering and science, 2018.
12. **Бараночников М.Л., Леонов А.В., Мальцев П.П., Мокрушин А.Д., Мордкович В.Н., Омеляновская Н.М., Пажин Д.М.** Полевой датчик Холла на основе структур «кремний-на-изоляторе» // Микросистемная техника, 2002. № 10. С. 8–12.
13. **Леонов А.В.** Полевой датчик Холла на основе структур «кремний на изоляторе»: Дисс. канд. физ.-мат. наук. 26.12.2013 / ИПТМ РАН. Черноголовка, 2013. 112 с.
14. **Leonov A.V., Malykh A.A., Mordkovich V.N., Pavlyuk M.I.** A silicon field-effect hall sensor with an extended operating temperature range // Instruments and Experimental Techniques, 2016. Vol. 59, 724–727.
15. **Popovic R.S.** Hall Effect Devices, second edition // Institute of Physics Publishing, Bristol, 2004.
16. **Valadeiro J., Cardoso S., Macedo R., Guedes A., Gaspar J. and Freitas P.P.** Micromachines, 7(5):88, 2016.
17. **Popovic R.S.** High Resolution Hall Magnetic Sensors // Proceedings of 2014 29th International Conference on Microelectronics (MIEL), Belgrade, 2014, pp. 69–74.
18. **Захаров П.С.** Разрушение канала проводимости в элементах резистивной памяти на основе тонких пленок нестехиометрического оксида кремния // Инженерная физика, 2016. № 7. С. 53–56.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ СЛОЕВ ОКСИДА КРЕМНИЯ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

► **В.Л. Евдокимов**
АО «НИИМЭ»

Разработаны аналитические модели формирования профиля слоев оксида кремния, осаждаемых из газовой фазы на микроступеньке окислением моносилана и тетраэтоксисилана при различных давлениях с термической и плазменной активацией. Сделаны количественные оценки профилей, показано их хорошее соответствие экспериментальным данным.

STUDY OF MECHANISMS FOR FORMING PROFILE OF SILICON OXIDE LAYERS DEPOSITED FROM GAS PHASE

V.L. Evdokimov

«MERI», SC

Analytical models for the formation of the profile of silicon oxide layers deposited from the gas phase at the microstep by oxidation of monosilane and tetraethoxysilane at different pressures with thermal and plasma activation have been developed. Made quantitative estimates of the profiles are shown to be in good agreement with experimental data.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии микросхем широко используются методы газофазного осаждения диэлектрических слоев с термической и плазменной активацией процессов [1–4]. Одной из важных характеристик слоев, определяющей успех их применения для межэлементной изоляции является профиль на микро-рельефе подложки. В общем случае процесс газофазного осаждения протекает через ряд стадий в пограничном газовом слое и на поверхности подложки. Исходные химические реагенты, диффундируя к подложке или, при более низких давлениях, достигая ее прямой молекулярной доставкой, адсорбируются и реагируют на ней с образованием осаждаемого слоя [5, 6]. В зависимости от условий процесса, на рельефе может формироваться профиль с утонением, либо конформный или существенно сглаженный. В работе [4] показано, что профиль, как топологическая неоднородность, зависит от соотношения скоростей доставки, адсорбции, диффузии и химической реакции. В указанной работе даны экспериментальные профили, имеющие качественный характер. В настоящей работе предло-

жены модели формирования профилей и даны их количественные оценки для различных процессов газофазного осаждения.

ПРОФИЛЬ СЛОЯ В УСЛОВИЯХ ДИФфуЗИОННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ.

При давлениях газовой смеси в реакторе, составляющих от десятков паскаль до атмосферного, подвод реагентов к подложке происходит посредством диффузии в пограничном слое. Диффузия может быть представлена эквипотенциальными поверхностями C_1 , C_2 , C_3 , которые на расстоянии от микроступеньки порядка ее высоты имеют огибающий вид (рис. 1а). При этом фронт диффузии C_3 , находящийся непосредственно у ступеньки, определяет скорость доставки реагента к различным точкам ступеньки, следовательно, и толщину осаждаемого слоя в этих точках. В области внешнего угла поток диффузии более интенсивен, чем у внутреннего угла, где фронт имеет рассеивающий характер, и расстояния к участкам угла имеют более высокие значения. Для моделирования и количественной оценки профиля аппроксимируем бли-

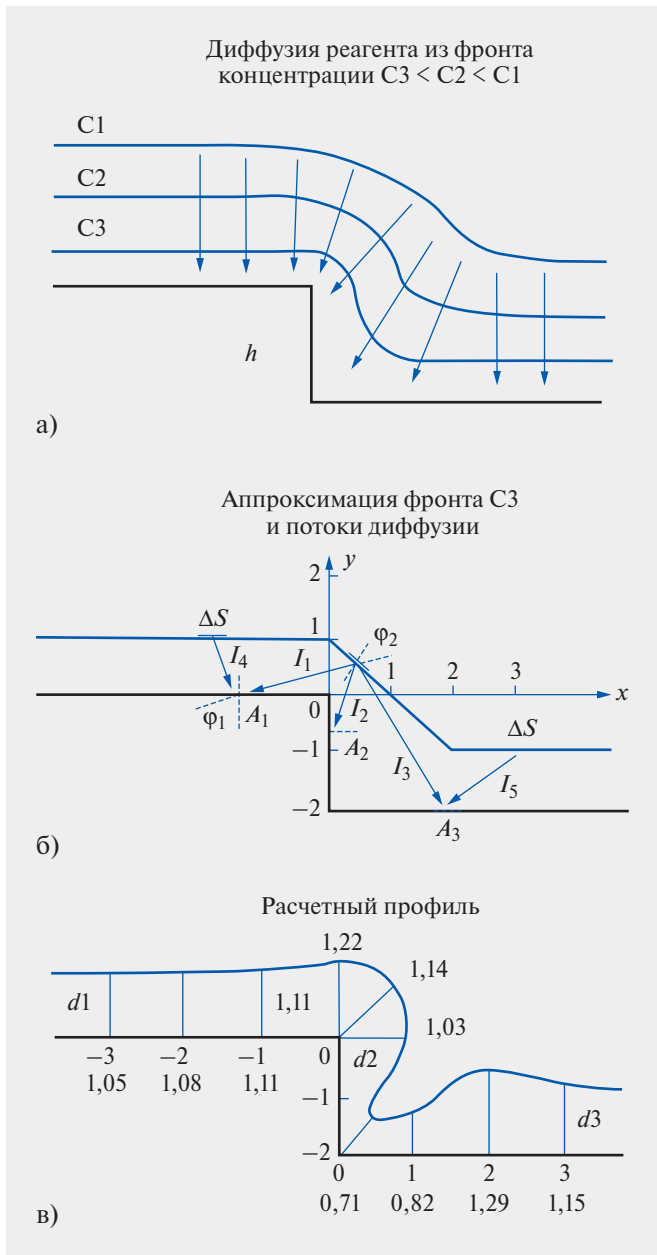


Рис. 1. К расчету профиля слоя, осаждаемого в режиме ограничения роста диффузией реагента.

жайший фронт диффузии плоскостями, расположенными на расстоянии $h/2$ от горизонтальных поверхностей с наклонным участком $\pi/4$ у уступа (рис. 1б).

Элементарный поток диффузии от площадки ΔS к точкам на поверхностях A_1 - 3 ступеньки может быть выражен как $dJ = \Delta S \text{grad} C \cdot \text{Cos} \varphi_1 \text{Cos} \varphi_2$, где φ_2 - угол между направлением элементарного потока и нормалью в текущей точке фронта, φ_1 - угол в точке падения элементарного потока на поверхности ступеньки. Потоки диффузии от различ-

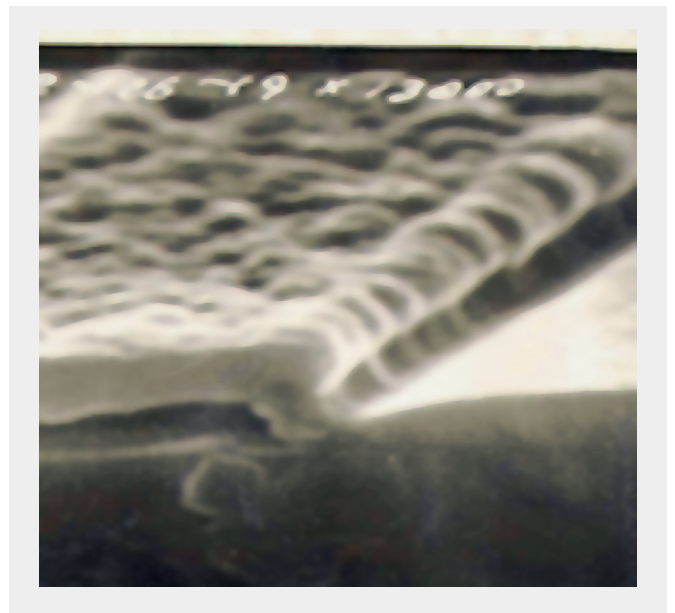


Рис. 2. Профиль слоя SiO_2 , при ограничении роста диффузией реагента.

ных участков фронта определяются интегрированием элементарных потоков по текущим координатам x и y при $C = 1$ и $\text{grad} C = 1/L$ в пределах интегрирования $0-(+\infty)$ для поверхностей ступеньки $A_1, 3$ и $0-(-2)$ - для поверхности A_2 . Полученные после интегрирования потоки I_1 - I_5 (рис. 1б) имеют следующие выражения для координат точек осаждения x и y :

$$I_1 = 2^{-1/2} [1 - x(x-1) / (x+1)(1+x^2)^{1/2}]$$

$$I_2 = 2^{-1/2} (1-y) / [(4(1-y) + (y+1)^2)]$$

$$I_3 = 2^{-1/2} \{ (x^2 - 5x + 6) / [(x-3)^2(x^2 - 4x + 5)^{1/2} - x / (x-3)(x^2 - 9)^{1/2}] \}$$

$$I_4 = 2^{-1} [1 + x / (x^2 + 1)^{1/2}]$$

$$I_5 = 1 + (x-2) / [(2-x^2) + 1]$$

$$I_6 (\text{внеш. угол}) = (2x-1) / 2(2x^2 - 2x + 1)$$

$$I_7 (\text{внутр. угол}) = (2x-3) / 2(2x^2 - 2x + 1)$$

Толщины слоев в конкретных точках, как потоки за единичное время, получаем суммированием потоков в соответствии со схемой рис. 1б. Рассчитанные значения толщин, даны в относительных величинах для $|x| = 0, 1, 2, 3$ и $|y| = 0, 1$ при высоте ступеньки $2h = 2$ ед. (рис. 1в). Полученный профиль показывает удовлетворительное соответствие с экспериментальным, который получен для слоя SiO_2 , осажденного окислением моносилана в режиме ограничения роста диффузией реагента при атмосферном давлении (рис. 2).

ПРОФИЛЬ ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ РОСТА ПРЯМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДОСТАВКОЙ

В условиях роста при достаточно низких давлениях, реализуется режим прямой (бесстолкновительной) молекулярной доставки реагента к подложке, когда длина свободного пробега молекул газа значительно превышает высоту микроступеньки ($\lambda \gg h$). Типичные процессы осаждения таких слоев, как оксид кремния, нитрид кремния или поликристаллический кремний, выполняются при давлениях в реакционной камере порядка 10 Па и $\lambda \approx 0,1$ см, что соответствует критерию прямой молекулярной доставки. В этих условиях доставка реагента к различным участкам микроступеньки может быть представлена в виде молекулярного потока, излучаемого фронтом в виде полусферы радиусом $R = \lambda$ (рис. 3). Интегрирование элементарных потоков ΔS по полусфере дает выражение для толщины слоя у основания ступеньки $d_3 = 1 - \pi^{-1} \arctg 1/x$.

Рассчитанный профиль имеет характерное утонение у внутреннего угла ступеньки, которое ослабевает по мере удаления от уступа. Изменение толщины обусловлено частичным экранированием потока уступом и ослаблением экранирования с удалением от него. Экранирование практически отсутствует для удаленных точек (например, точка 3) и полностью отсутствует на открытых участках наверху ступеньки. Толщина на вертикальном уступе имеет утонение $d_2 = 0,5$ ед., так как он обрабатывается потоком лишь из четверти сферы, в то время как на открытых поверхностях реагент поступает из всей полусферы.

На рис. 4 приведен профиль слоя SiO_2 , осажденного на микроступеньке высотой $h \approx 0,5$ мкм

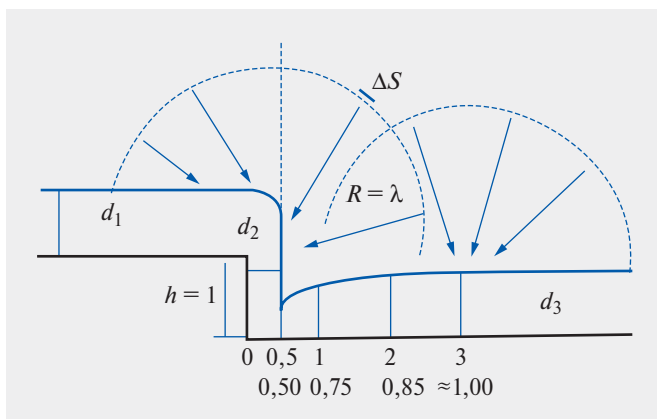


Рис. 3. Формирование профиля при ограничении прямой молекулярной доставкой реагента.

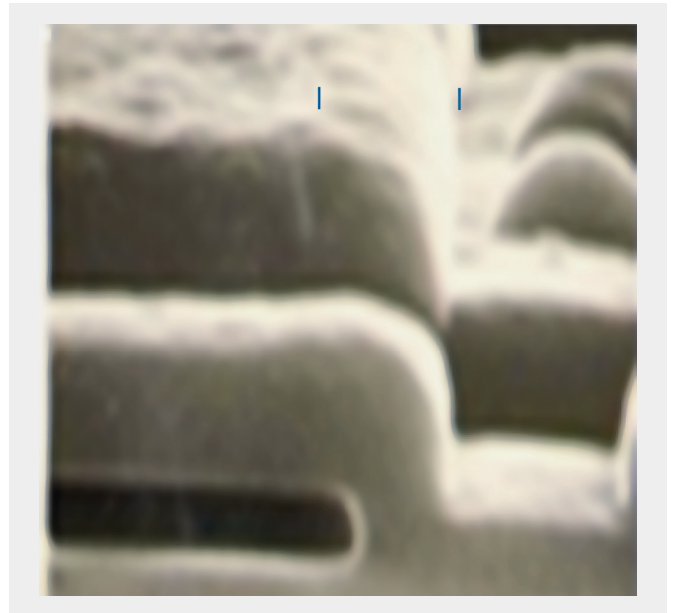


Рис. 4. Экспериментальный профиль слоя SiO_2 , осажденного при низком давлении.

при давлении в реакторе 15 Па в условиях, когда $\lambda \gg h$. На уступе ступеньки (ступенька выделена темным контрастом) отмечается примерно половинная толщина слоя относительно горизонтального участка, что соответствует модельным оценкам. Заметное утоньшение отмечается и у основания ступеньки.

ПРОФИЛЬ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА КИНЕТИКОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ

В случае, когда наиболее медленной стадией является химическая реакция (r) на поверхности (рис. 5) при относительно высоких скоростях массоподвода (r_m), адсорбции (r_a) и поверхностной диффузии (r_d) реагента, реализуются условия для формирования конформного профиля. В этих условиях распределение толщины слоя на различных участках микроступеньки определяется адсорбтом, который при достаточной скорости поверхностной диффузии распределяется по поверхности. В этом случае даже обычно имеющий место неравномерный массоподвод к ступеньке - диффузионный или прямой - не способен ухудшить конформность, так как он не определяет рост. Скорость роста определяется в основном концентрацией адсорбированного реагента.

Наилучшие условия для конформного роста создают активно адсорбирующие и диффундирующие по поверхности реагенты, такие как тетраэто-

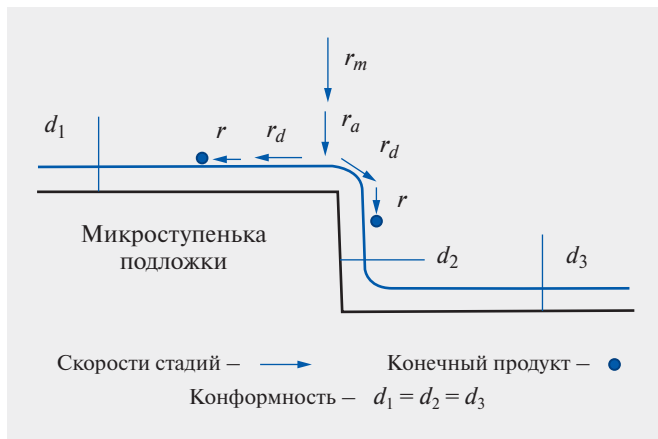


Рис. 5. Формирование конформного профиля слоя при ограничении роста скоростью реакции (r), определяемой концентрацией диффундирующего (r_d) реагента на поверхности.

кисилан (TEOS) [5]. Длина поверхностной диффузии молекулы реагента за время ее жизни, до момента, пока она не преобразуется в SiO_2 , выразим как $L = vt$. Здесь v (см/с) = $G_a s v_a e^{-Q_d/RT_s}$ – скорость поверхностной диффузии, $t = \lambda/v_t$ – время жизни молекулы реагента до момента прибытия очередной молекулы O_2 из газового объема, когда молекула TEOS превращается в конечный продукт, λ – длина свободного пробега молекул O_2 , v_t – скорость теплового движения, G_a (молек см⁻²) – поверхностная концентрация реагента, s – площадь адсорбции молекулы реагента, $G_a s$ – степень покрытия поверхности адсорбатом, v – частота попыток адсорбированной молекулы преодолеть активационный барьер диффузии, равная частоте собственных колебаний, a – расстояние перескока молекул, примерно равное межмолекулярному расстоянию структуры осаждаемого слоя SiO_2 , Q_d – высота энергетического барьера диффузии, T_s – температура подложки, R – универсальная газовая постоянная.

На примере процесса осаждения SiO_2 из TEOS при $T = 700$ К, $\lambda \approx 10^{-1}$ см, $v_t \approx 10^5$ см/с и значений $G_a = 10^{14}$ см⁻², $s = 1,2 \cdot 10^{-15}$ см², $a = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $v = 10^{13}$ с⁻¹ и $Q_{dif} \approx 0,8$ ккал/моль, оцененная длина диффузии молекул TEOS, $L \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ см, что соответствует характерной высоте ступеньки ($\sim 10^{-4}$ см) и превосходит ее. Это указывает на возможность эффективного покрытия уступа диффундирующими молекулами TEOS, что соответствует условию формирования равномерного профиля. Экспериментальный профиль слоя SiO_2 , осажденного из TEOS в указанных условиях имеет конформный вид (рис. 6).

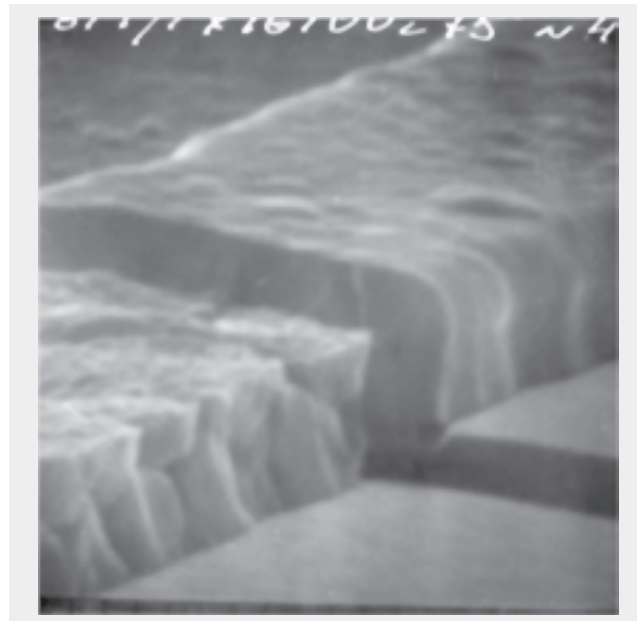


Рис. 6. Экспериментальный профиль слоя SiO_2 осажденного из TEOS в режиме ограничения кинетикой на поверхности.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ В ПЛАЗМЕ С ЧАСТИЧНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ СЛОЯ

При осаждении слоя в высокочастотном разряде достаточно высокой мощности при концентрации плазмы порядка $10^{12} - 10^{14}$ см⁻³, процесс сопровождается частичным обратным распылением слоя потоком ускоренных ионов (обычно Ar^+), бомбардирующих подложку [7]. По нашим представлениям, так как скорость распыления имеет угловую зависимость от угла падения ионов [8] с максимумом скорости вблизи $\phi = \pi/4$ от нормали при энергии ионов порядка 100 эВ (Рис. 7), наклонные участки осаждаемого слоя на уступах (Рис. 8) растут существенно медленнее, чем другие участки. Это приводит к относительному сглаживанию слоя на ступеньке с образованием наклонного профиля на выступающем углу.

Для моделирования процесса примем исходный профиль слоя SiO_2 конформным, у которого толщина на выступе и горизонтальных участках $d(\phi) = d_0$ (полярные координаты). В условиях частичного распыления растущего слоя относительная остаточная толщина может быть выражена как $d(\phi)/d_0 = 1 - kS(\phi)$, где $S(\phi)$ (молек./ион) – коэффициент распыления слоя, k (ион/молек.) – коэффициент эффективности, как число ионов необходимых на одну распыленную молекулу SiO_2 . Для количественной

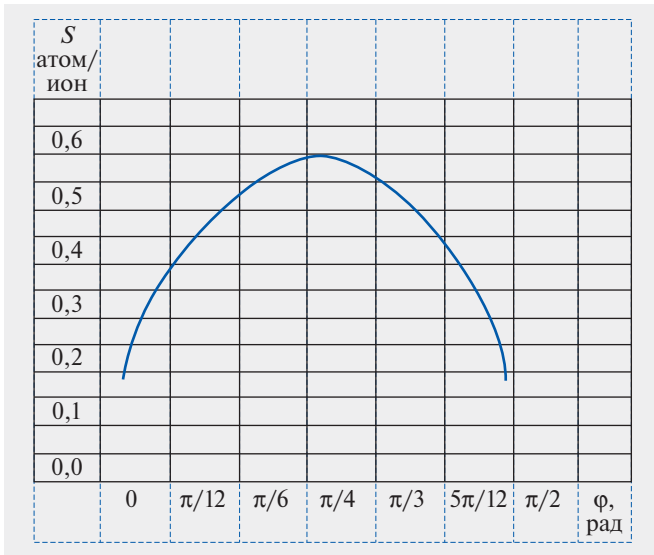


Рис. 7. Зависимость коэффициента распыления SiO_2 от угла падения ускоренных ионов Ar^+ .

оценки профиля слоя, график $S(\varphi)$ может быть приближенно описан параболической зависимостью $S(\varphi) = 0,60 - 2,23(\varphi - \pi/4)^2$, где численные значения свободного члена и множителя рассчитаны из графика рис. 7. Тогда $d(\varphi)/d_0 = 1 - k[0,60 - 2,23(\varphi - \pi/4)^2]$, где $k = D\sigma$, $D = Jt$ (ион/см²) – доза бомбардирующих ионов в течение времени t (с) при плотности потока J (ион/см²с) и сечении иона σ (см²). Численная оценка относительных значений остаточной толщины для различных углов, например, при дозе $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см² и $\sigma_{\text{Ar}} \approx 10^{-17}$ см² показывает формирование наклонного ($\sim 45^\circ$) профиля на углу ступеньки с незначительной убылью толщины ($\sim 10\%$) на горизонтальных участках (рис. 8).

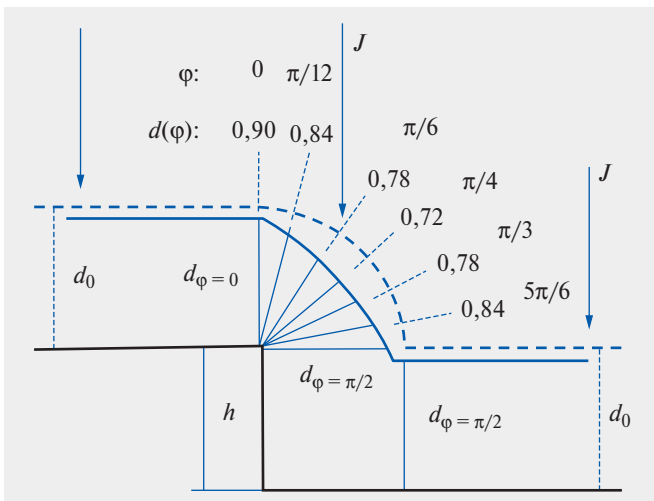


Рис. 8. К расчету профиля слоя, осаждаемого с частичным распылением.

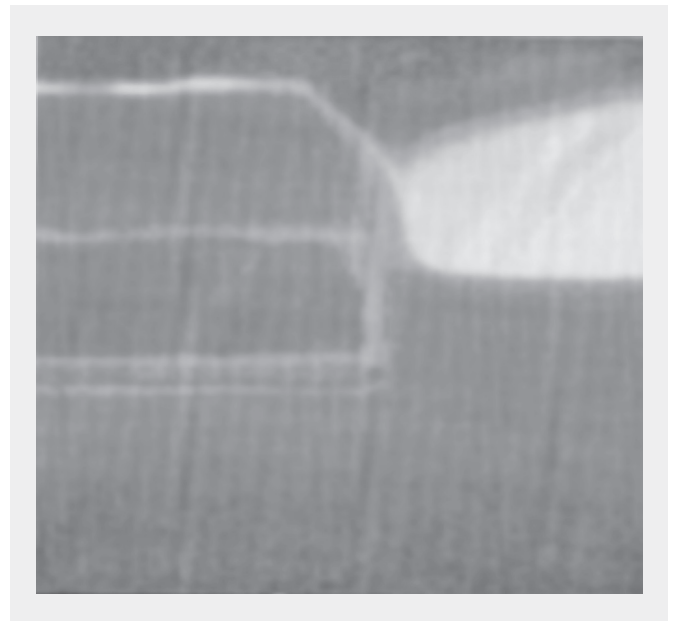


Рис. 9. Профиль слоя SiO_2 , осажденного в условиях частичного распыления.

Подобный экспериментальный профиль слоя, осажденного в условиях плазмы высокой плотности, приведен на рис. 9.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ TEOS С ОЗОНОМ.

В работе [9] подробно рассмотрены варианты химических реакций окисления TEOS в O_3 (процесс SACVD), промежуточным продуктом которых является образование высокомолекулярных полигидросилоланов, которые образуются в газовой фазе и на поверхности подложки вследствие реакций поликонденсации промежуточных силоксанов. В соответствии с классическим представлением процесса газозафазного осаждения при гетерогенном режиме роста реагенты и промежуточные продукты адсорбируются на подложке, где происходит их превращение в конечный продукт. В рассматриваемом случае высокомолекулярные полисилоксаны, имеющие высокую теплоту адсорбции, эффективно заполняют поверхность и могут адсорбироваться многослойно. По нашим представлениям, распределение многослойного адсорбата на микрорельефной поверхности, находящегося в квазижидком состоянии определяется силами поверхностного натяжения, чем определяется конечный профиль формирующегося слоя оксида. Схема распределения сил поверхностного натяжения (σ и $\Delta\sigma$) и толщины слоя (d_1 и d_2) на углах микроступеньки приведены на рис. 10.

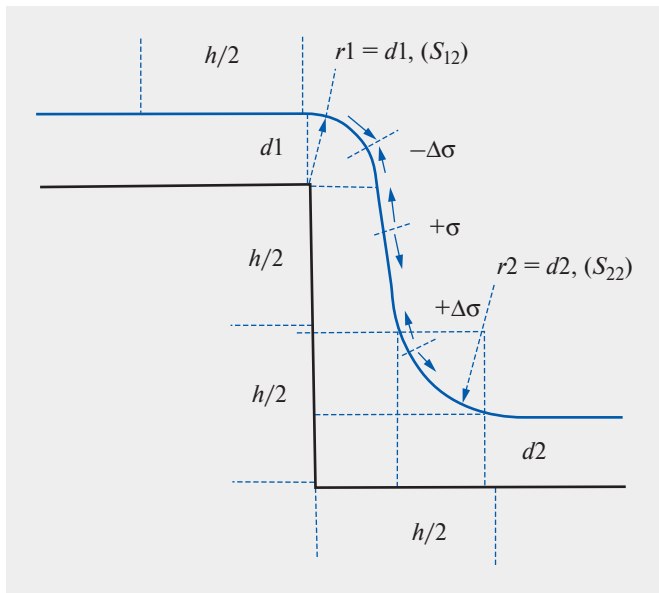


Рис. 10. К расчету профиля слоя «SACVD».

Для оценки профиля слоя запишем выражения для потенциальной энергии сил поверхностного натяжения, действующих на внешнем и внутреннем углах ступеньки с прилегающими смежными участками размером $h/2$. Допускаем, что на внешних участках ступеньки, удаленных от углов на расстояние $>h/2$, силы натяжения и толщина слоя равномерны. Энергия поверхностного натяжения на выступающем углу и смежных участках $E_1 = \sigma(S_{11} + S_{12}) - \Delta\sigma S_{12}$, где σ - энергия поверхностного натяжения на единицу площади (дж/см²), $S_{11} = Lh/2$ - площадь действия сил натяжения на смежных участках у выступающего угла, $S_{12} = L\pi d_1/2$ - площадь натяжения адсорбированного слоя на выступающем углу, сопряженной радиусом d_1 , L - длина ступеньки по направлению вглубь за плоскость рисунка, $-\Delta\sigma$ - убыль сил натяжения на углу вследствие выпуклости поверхности S_{12} . При этом имеющие место напряжения растяжения ($+\sigma$) всего слоя, смачивающего поверхность, на выступающем углу частично компенсируются на такую же абсолютную величину ($-\Delta\sigma$) вследствие стремления слоя к сжатию на этом углу. С учетом этого энергия натяжения на выступающем углу $E_1 = L[\sigma(h/2 + \pi d_1) - \Delta\sigma \pi d_1/2]$. Подобным образом с учетом энергии в области внутреннего угла S_{22} , смачиваемого по радиусу d_2 , с двумя смежными участками S_{12} размером $h/2 - 2d_2$ результирующая энергия $E_2 = L\{\sigma(h - 4d_2) + \pi d_2/2 + \Delta\sigma \pi d_2/2\}$. Натяжение в области сопряжения радиусом d_2 во внутреннем углу учитывает прирост к величине растягивающего напряжения всего слоя на

величину $+\Delta\sigma$, так как мениск стремится к распрямлению. Перераспределение адсорбата и его профиль установятся в соответствии с равновесием энергии $E_1 = E_2$. Приравняв соответствующие выражения, радиус мениска во внутреннем углу относительно радиуса на выступающем углу $d_2 = d_1 \pi(\sigma - \Delta\sigma)/(2\pi\sigma - 8\sigma + \pi\Delta\sigma)$.

Расчетные значения d_2 , как радиусов сопряжения профиля у внутреннего угла для принятого в данном примере $d_1/h = 0,2$, $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-6}$ Дж см⁻² при различных значениях $\Delta\sigma$ даны на рис. 11. Для последовательности значений $\Delta\sigma = 7\%$, 14% и 36% слой имеет все более сглаженный характер. Расчетные радиусы сглаживания у основания ступеньки составляют соответственно $d_{2(1)} = 1,56 d_1$; $d_{2(2)} = 1,74 d_1$; $d_{2(3)} = 2,10 d_1$. Необходимо заметить, что границей применимости этой модели являются достаточно малые размеры микрорельефа, порядка толщины осаждаемого слоя, когда имеет место взаимодействие сил натяжения на внешнем

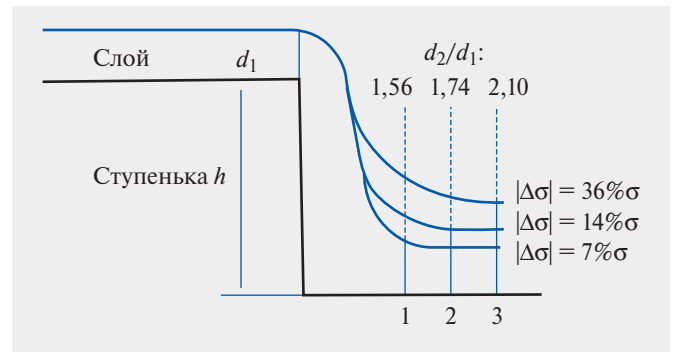


Рис. 11. Расчетные профили слоев «SACVD».

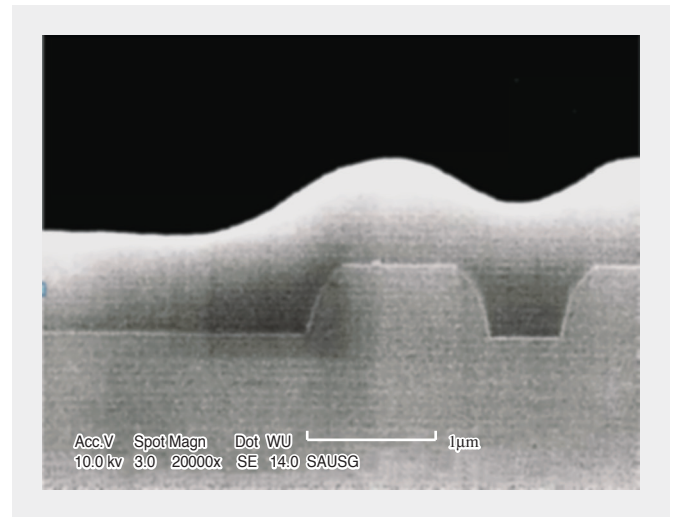


Рис. 12. Сглаживающий профиль слоя SiO₂ осаждаемого методом SACVD на микрорельефе.

и внутреннем углах ступеньки с соответствующим перераспределением адсорбата.

Рассмотренный эффект поверхностного натяжения обеспечивает заполнение и сглаживание микрорельефа структур (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные аналитические модели позволяют количественно оценить профили слоев оксида кремния на микроступеньке при осаждении из газовой фазы из моносилана и тетраэтоксисилана для различных условий процессов. Неравномерный профиль имеют слои, осаждаемые из моносилана при повышенных давлениях, когда длина свободного пробега сопоставима или меньше высоты микроступеньки ($\lambda \sim h$) и рост слоя ограничивается диффузионным массоподводом. При относительно низких давлениях ($\lambda \gg h$) для процессов с термической и плазменной активацией профиль утонен на уступе и у его основания. Это обусловлено экранированием реагента ступенькой в условиях прямой молекулярной доставки реагента. Конформный профиль имеют слои, осаждаемые из TEOS, как реагента с высокой адсорбционной способностью на поверхности. Слои, осаждаемые в условиях высокоплотной плазмы, имеют частично сглаженный (наклонный) профиль. Это обусловлено частичным распылением слоя ускоренными ионами над уступом ступеньки, преимущественно при средних углах их падения ($\approx 45^\circ$) к поверхности. Наиболее сглаженный характер, заполняющий рельеф, имеют слои, осаждаемые из TEOS с озоном. Сглаживание связано с процессом поликонденсации промежуточных продуктов в полигидросилолы с их многослойной адсорбцией, когда имеет место перераспределение адсорбата по ступеньке за счет сил поверхностного натяжения. Рассмотрен-

ные модели могут быть использованы для оптимизации процессов газофазного осаждения слоев.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Представленные данные не содержат конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pierson O.** Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications. NP, Westwood, New Jersey, 1992.
2. **Красников Г., Зайцев Н.** Физико-технологические основы обеспечения качества СБИС. Часть I. Москва, изд. Микрон-Принт, 1999.
3. **Красников Г.** Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП транзисторов, Москва изд. Техносфера, 2011.
4. **Kernand W., Van S.** Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Films in Thin Film Processes. Academic Press, New York, 1978.
5. **Евдокимов В.** Молекулярно-кинетическая модель процесса осаждения слоев из газовой фазы. Ж. Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника, вып. 4. С. 42–55, (168), 2017.
6. **Vasilyeva L.L., Drozdov V.N., Repinskyand S.M. Svitashv K.K.** Deposition of Silica Films by The Oxidation of Silane in Oxygen. Thin Solid Films, 1978, 55, pp. 221–228.
7. **Cooke M.J.n., Sharrock N.** Plasma Processing, The Electrochemistry, Pennington, pp. 538–543, N.J., 1980.
8. **Чопра К., Дас С.** Тонкопленочные солнечные элементы, с. 54, М. Мир, 1985.
9. **Romet S., Couturier M.F., Widden T.K.** Modeling of Silicon Dioxide Chemical Vapor Deposition from Tetraethoxysilane and Ozone. J. Electrochemical Society, 148 (2), pp. 82–90, 2001.

НАНООСЦИЛЛЯЦИИ В ПРОФИЛЯХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Автором по опубликованным в литературе спектрам комбинационного рассеивания (КРС) в легированных кристаллах в области внедрения в кристаллическую решетку инородного атома открыты самоформирующиеся наноразмерные структуры (стоячие ϵ -волны или ϵ -резонаторы) с квантовыми (волновыми) профилями относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(r)$. Разработана методика и по ней построены осциллирующие профили относительной диэлектрической проницаемости на нанометровом уровне от легирующего центра в химически легированном бором алмазе. Обсуждаются новые экспериментальные результаты, подтверждающие авторскую аналитическую модель стоячих экситонов большого радиуса, опирающуюся на кумулятивную квантовую механику, предложенную автором ранее.

Ключевые слова: кумулятивная квантовая механика, стабильные и метастабильные квантовые точки, квантовые линии, модель Гамова-распада атомного ядра, поляризационные квантово-размерные эффекты, возбужденные кристаллы в опорных кристаллах, бикристалл, стоячие экситоны большого радиуса.

Сведения об авторе:

Висикайло Филипп Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики Московского государственного областного университета, 141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной дом. 24, Российская Федерация, e-mail: filvys@yandex.ru.

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТРАНЗИСТОРНОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Представлена модель формирования транзисторного эффекта в композиционных материалах типа диэлектрическая матрица – проводящие включения. Рассматривается способ управления протеканием тока, основанный на деформации сжатия-растяжения вдоль определенной оси в композитах с мягкой матрицей и жесткими сферическими включениями. Проведены модельные расчеты коэффициента изменения прозрачности в композитах с матрицей из поливинилиденфторида и медными включениями в результате приложенных внешних напряжений. Моделирование показало принципиальную возможность создания управляемого механическим напряжением канала протекания тока, т.е. реализации транзисторного эффекта в рассматриваемых структурах.

Ключевые слова: композит, квантовая проводимость, транзисторный эффект, локальные деформации.

Сведения об авторах:

Колесников Владимир Иванович, доктор технических наук, Академик РАН, президент Ростовского государственного университета путей сообщения, e-mail: kvi@rgups.ru;
Яковлев Виктор Борисович, доктор физико-математических наук, профессор РАН, начальник отдела Института нанотехнологий микроэлектроники РАН, профессор «Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники», e-mail: yakvb@mail.ru;
Бардушкин Владимир Валентинович, доктор физико-математических наук, профессор «Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники», e-mail: bardushkin@mail.ru;
Силибин Максим Викторович, кандидат технических наук, доцент «Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники», e-mail: sil_m@mail.ru;
Сычев Александр Павлович, кандидат технических наук, доцент, начальник отдела Южного научного центра Российской Академии Наук, e-mail: alekc_sap@mail.ru.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО УСИЛИТЕЛЯ МОЩНОСТИ ДЛЯ NB-IOT И LORAWAN

Представлены результаты проектирования и моделирования усилителя мощности в интегральном виде по технологии SiGe 130 нм. В ходе анализа источников было установлено, что архитектура класса АБ является компромиссным решением между требуемой эффективностью и допустимыми нелинейными искажениями для систем связи NB-IoT и LoRaWAN. В результате проектирования была получена интегральная схема усилителя мощности класса АБ. Проведено исследование и моделирование усилителя с различными характеристиками источника питания.

Ключевые слова: пульсации питания, топология усилителя, технология кремний-германий, S-параметры, нелинейные искажения, эффективность с добавленной мощностью PAE, точка компрессии, LoRaWAN, NB-IoT.

NANOOSCILLATIONS IN THE PROFILES OF RELATIVE DIELECTRIC PERMITTABILITIES IN DOPED CRYSTALS

Based on the Raman spectra (Raman spectra) in doped crystals published in the literature, the author has discovered self-forming nanoscale structures (standing ϵ waves or ϵ resonators) with quantum (wave) relative permittivity profiles $\epsilon(r)$ in the region of incorporation of a foreign atom into the crystal lattice. We have developed a technique and performed analytical calculations of the oscillating profiles of the relative dielectric constant at the nanometer level in a boron chemically doped diamond. New experimental results are discussed that confirm the analytical model of large-radius standing excitons proposed by the author earlier.

Keywords: cumulative quantum mechanics, stable and metastable quantum point of, quantum line, Gamow's model of the atomic nucleus α -decay, the quantum-size polarization effects, the excited crystals in reference crystals, bicrystals, standing large exciton.

Data of the author:

Vysikaylo Philip Ivanovich, Doctor in Physical and Mathematical Sciences, Professor at the Department of Theoretical Physics, Moscow State Regional University, 24 ulitsa Veri Voloshinoi, Mytischy 141014, Moscow Region, Russian Federation, e-mail: filvys@yandex.ru.

ON THE POSSIBILITY OF FORMING A TRANSISTOR EFFECT IN COMPOSITE MATERIALS

The model of transistor effect formation in composite materials of dielectric matrix – conductive inclusions type is presented. A method of current flow control based on compression-tension deformation along a certain axis in composites with soft matrix and rigid spherical inclusions is considered. Model calculations of the coefficient of change of transparency in composites with a matrix of polyvinylidene fluoride and copper inclusions as a result of applied external stresses are carried out. The simulation showed the principal possibility of creating a current flow channel controlled by mechanical actions, i.e. the realization of the transistor effect in the structures under consideration.

Keywords: composite, quantum conductivity, transistor effect, local deformations.

Data of authors:

Kolesnikov Vladimir Ivanovich, doctor of technical Sciences, academician of the Russian Academy of Sciences, President of Rostov state Transport University e-mail: kvi@rgups.ru;
Yakovlev Viktor Borisovich, doctor of physico-mathematical Sciences, Professor Russian Academy of Sciences, head of Department of the Institute of nanotechnology of microelectronics of the RAS, Professor of National Research University of Electronic Technology, e-mail: yakvb@mail.ru;
Bardushkin Vladimir Valentinovich, doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of National Research University of Electronic Technology, e-mail: bardushkin@mail.ru;
Silbin Maxim Viktorovich, candidate of technical Sciences, associate Professor of National Research University of Electronic Technology, e-mail: sil_m@mail.ru;
Sychev Alexander Pavlovich, candidate of technical Sciences, associate Professor, head of the Department of Federal State Budgetary Institution of Science "Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of The Sciences", e-mail: alekc_sap@mail.ru.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF AN ENERGY EFFICIENT POWER AMPLIFIER FOR NB-IOT AND LORAWAN

The results of designing and modeling an integrated power amplifier using SiGe 130 nm technology are presented. In literature research, it was found that the AB class architecture is a compromise between the required efficiency and permissible non-linear distortions for the NB-IoT and LoRaWAN communication systems. An integrated circuit design of an AB class power amplifier was created. Simulation of the amplifier were performed with variations of the power source characteristics.

Keywords: power ripple, power amplifier topology, silicon germanium technology, S-parameters, nonlinear distortion, compression point, power added efficiency, LoRaWAN, NB-IoT.

Сведения об авторах:

Бахтин Александр Александрович, кандидат технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», 124498, Россия, Москва, Зеленоград, площадь Шокина, дом 1; e-mail: bah@miee.ru;

Тимошенко Александр Геннадьевич, кандидат технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», 124498, Россия, Москва, Зеленоград, площадь Шокина, дом 1; e-mail: afrokz@mail.ru;

Соколов Максим Андреевич, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», 124498, Россия, Москва, Зеленоград, площадь Шокина, дом 1, e-mail: Sokolov.max95@mail.ru.

МЕТОД КОРРЕКЦИИ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА ОСНОВЕ УСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО АНАЛОГО-ЦИФРОВОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

В статье предложен метод коррекции нелинейности параллельного аналого-цифрового преобразователя с использованием усреднения. Предложенный метод заключается в последовательной подстройке смещения нуля каждого компаратора, при этом процедура подстройки повторяется несколько раз для каждого компаратора для уменьшения влияния случайных срабатываний защелки. Проведены серии моделирования с использованием статистических методов АЦП с применением и без применения схемы коррекции для определения степени подавления нелинейностей. Предложенный метод позволяет уменьшить интегральную и дифференциальную нелинейности с 1,25 МЗР до 0,25 МЗР при величине МЗР 3,9 мВ и приведенном к входу смещении нуля предусилителей 2 мВ. Предложена электрическая схема широкополосного КНИ предусилителя с цифровой подстройкой смещения нуля.

Ключевые слова: технология кремний-на-изоляторе, аналого-цифровые преобразователи, высокоскоростные компараторы, коррекция нелинейности

Сведения об авторах:

Белюсов Егор Олегович, кандидат технических наук, Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 124460, Россия, Москва, Зеленоград, 1-ый Западный проезд, 12/1, e-mail: ebelousov@niime.ru;

Кочетков Дмитрий Валерьевич, Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 124460, Россия, Москва, Зеленоград, 1-ый Западный проезд, 12/1, e-mail: dkochetkov@niime.ru;

Моленкамп Ксения Михайловна, Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 124460, Россия, Москва, Зеленоград, 1-ый Западный проезд, 12/1, e-mail: kmolenkamp@niime.ru;

Эннс Александр Викторович, кандидат технических наук, Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 124460, Россия, Москва, Зеленоград, 1-ый Западный проезд, 12/1, e-mail: aenns@niime.ru.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ.**Часть 1. Постановка задач, методология осаждения пленок**

Выполнен обзор информационных источников с глубиной поиска 25 лет по результатам исследований процессов атомно-слоевого осаждения тонких пленок диоксида кремния, применяемого в микро- и нанoeлектронных технологиях. В первой части работы рассматриваются общие вопросы атомно-слоевого осаждения, аппаратные и методические вопросы получения тонких пленок диоксида кремния в реакторах циклического действия.

Ключевые слова: микроэлектроника, диоксид кремния, тонкая пленка, атомно-слоевое осаждение, методология получения и анализа.

Сведения об авторе:

Васильев Владислав Юрьевич, доктор химических наук, профессор Новосибирского государственного технического университета, Общество с ограниченной ответственностью «СИБИЖЕНЕРСЕРВИС», 630049, г. Новосибирск, а/я 68, e-mail: vasiliev@corp.nstu.ru.

Data of authors:

Bakhtin Alexander Alexandrovich, Candidate of Engineering Sciences, National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498;

e-mail: bah@miee.ru;

Timoshenko Aleksandr Gennadyevich, Candidate of Engineering Sciences, National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498; e-mail: afrokz@mail.ru;

Sokolov Maksim Andreevich, National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498;

e-mail: Sokolov.max95@mail.ru

FLASH ADC NONLINEARITY CORRECTION METHOD WITH AVERAGING

This paper presents the method for nonlinearity correction with averaging for flash ADC. The proposed method consists in sequentially adjusting the zero offset of each comparator, while the adjustment procedure is repeated several times for each comparator to reduce the influence of random latch triggering. A series of simulations was carried out using statistical methods of the ADC with and without the use of a correction scheme to determine the degree of suppression of nonlinearities. The proposed method reduces the integral and differential nonlinearities from 1.25 LSB to 0.25 LSB with an LSB of 3.9 mV while a pre-amplifier has input-referred zero offset of 2 mV. An electrical circuit of a broadband SOI preamplifier with digital zero offset tuning is proposed.

Keywords: silicon-on-insulator process, analog to digital converters, high-speed comparators, nonlinearity correction

Data of authors:

Belousov Egor Olegovich, Candidate of Engineering Sciences, Molecular Electronics Research Institute, Stock Company, 12/1, 1-st Zapadny Proezd, Zelenograd, Moscow, 124460, e-mail: ebelousov@niime.ru;

Kochetkov Dmitriy Valeryevich, Molecular Electronics Research Institute, Stock Company, 12/1, 1-st Zapadny Proezd, Zelenograd, Moscow, 124460, e-mail: dkochetkov@niime.ru;

Molenkamp Ksenia Mikhailovna, Molecular Electronics Research Institute, Stock Company, 12/1, 1-st Zapadny Proezd, Zelenograd, Moscow, 124460, e-mail: dkochetkov@niime.ru;

Enns Aleksandr Viktorovich, Candidate of Engineering Sciences, Molecular Electronics Research Institute, Stock Company, 12/1, 1-st Zapadny Proezd, Zelenograd, Moscow, 124460, e-mail: ebelousov@niime.ru.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE THIN FILMS FOR MICRO- AND NANO-ELECTRONICS.**Part 1. Tasks, Methodology For Film Deposition**

A 25-years depth review on the empirical results of the atomic layer deposition (ALD) of silicon dioxide thin films used in micro- and nanoelectronics technologies. First part of the review deals with common ALD features, tools and methodology aspects regarding silicon dioxide thin film deposition in the cycle type of deposition reactors.

Keywords: microelectronics, silicon dioxide, thin films, atomic layer deposition, process and analysis methodology.

Data of the author:

Vladislav Yurievich Vasilyev, doctor of chemistry, Professor of Novosibirsk state technical university, Deputy Director General SibIS LLC, Novosibirsk, Russian Federation, PO Box 68 Novosibirsk, 630049, e-mail: vasiliev@corp.nstu.ru.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ.**Часть 2. Процессы с силанами, цианатами, хлорсиланами, кислородсодержащими реагентами**

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований процессов атомно-слоевого осаждения (АСО) тонких пленок диоксида кремния (ТПДК) с термической и плазменной активацией с использованием в качестве реагентов-предшественников производных силана, цианатов, хлорсиланов, кислородсодержащих реагентов. Общим недостатком рассмотренных процессов является необходимость использования для достижения приемлемых скоростей наращивания ТПДК больших доз (длительностей экспозиции) исходных реагентов, неприемлемых для технологий АСО массового производства.

Ключевые слова: диоксид кремния, тонкая пленка, атомно-слоевое осаждение, доза реагента-предшественника, скорость наращивания.

Сведения об авторе:

Васильев Владислав Юрьевич, доктор химических наук, профессор Новосибирского государственного технического университета, Общество с ограниченной ответственностью «СИБИНЖЕНЕРСЕРВИС», 630049, г. Новосибирск, а/я 68, e-mail: vasilev@corp.nstu.ru.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ДАТЧИКОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ХОЛЛА И ИХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Рассмотрены современные и перспективные варианты конструкций датчиков Холла, среди которых: датчик Холла на гибкой подложке, вертикальные датчики Холла с изоляционной областью и полевой датчик Холла на КНИ. Проведен анализ характеристик, улучшенных в результате внедрения новых конструкций.

Ключевые слова: датчики магнитного поля, эффект Холла, полевой датчик Холла.

Сведения об авторе:

Нагнойный Владимир Александрович, Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 124460, г. Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12, стр. 1, e-mail: vnagnoyny@niime.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ СЛОЕВ ОКСИДА КРЕМНИЯ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Разработаны аналитические модели формирования профиля слоев оксида кремния, осаждаемых из газовой фазы на микроступеньке окислением моносилана и тетраэтоксисилана при различных давлениях с термической и плазменной активацией. Сделаны количественные оценки профилей, показано их хорошее соответствие экспериментальным данным.

Ключевые слова: осаждение из газовой фазы, моделирование профиля толщины.

Сведения об авторе:

Евдокимов Владимир Лукьянович, Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 124460, г. Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12, стр. 1, e-mail: vevdokimov@niime.ru.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE THIN FILMS FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS.**Part 2. Deposition with silanes, cyanates, chlorosilanes, oxygen-contained precursors**

The second part of the review contains the analysis of development of the technologies for obtaining of silicon dioxide thin films during atomic layer deposition (ALD) with the use of silanes, cyanates, chlorosilanes, oxygen-contained precursors. The common disadvantage of analyzed ALD processes is very high doses of precursors need to be used for obtaining reasonable deposition rates that is not applicable for serial production ALD technologies.

Keywords: silicon dioxide, thin film, atomic layer deposition, precursor dose, deposition rate.

Data of the author:

Vladislav Yurievich Vasilyev, doctor of chemistry, Professor of Novosibirsk state technical university, Deputy Director General SibIS LLC, Novosibirsk, Russian Federation, PO Box 68 Novosibirsk, 630049, e-mail: vasilev@corp.nstu.ru.

ANALYSIS OF MODERN MAGNETIC FIELD SENSORS BASED ON THE HALL EFFECT AND THEIR PROMISING DESIGNS

Modern and promising design options for Hall sensors are considered, including: a Hall sensor on a flexible substrate, vertical Hall sensors with an insulating region, and a field Hall sensor at the SOI. The analysis of the characteristics improved as a result of the introduction of new designs.

Keywords: magnetic field sensors, Hall Effect, field Hall sensor.

Data of the author:

Vladimir Aleksandrovich Nahnoyny, «Molecular Electronics Research Institute», Stock Company, 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, d. 12/1, e-mail: vnagnoyny@niime.ru

STUDY OF MECHANISMS FOR FORMING PROFILE OF SILICON OXIDE LAYERS DEPOSITED FROM GAS PHASE

Analytical models for the formation of the profile of silicon oxide layers deposited from the gas phase at the microstep by oxidation of monosilane and tetraethoxysilane at different pressures with thermal and plasma activation have been developed. Made quantitative estimates of the profiles are shown to be in good agreement with experimental data.

Keywords: gas phase deposition, thickness profile modeling.

Data of the author:

Evdokimov Vladimir Lukyanovich, «Molecular Electronics Research Institute», Stock Company, 124460, Russia, Moscow, Zelenograd, 1st Zapadny proezd, d. 12/1, e-mail: vevdokimov@niime.ru

**ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА. Серия 3.
МИКРОЭЛЕКТРОНИКА ©**

Перерегистрирован в Федеральной службе
по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций
14 августа 2013 г., **ПИ №ФС77-55092**.

Журнал издается 4 раза в год с 1965 года.
Подписано в печать 30.12.2019.

Отпечатано в ФГУП «Издательство «Наука»
(Типография «Наука»)
121099, Москва, Шубинский пер., 6

Тираж 500 экз. Цена договорная.

© При перепечатке ссылка на журнал
«ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕХНИКА. Серия 3.
МИКРОЭЛЕКТРОНИКА» обязательна.
Мнение редакции не всегда совпадает с точкой зрения
авторов статей. Рукописи рецензируются, но не возвра-
щаются. Срок рассмотрения рукописей – 5 недель.

ИЗДАТЕЛЬ

ФГУП «Издательство «Наука»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
E-mail: info@naukaran.com
<https://naukapublishers.ru>
<https://naukabooks.ru>