

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

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

Том 22. № 4. 2020

Рисунки к статье Н. А. Кульчицкого, А. В. Наумова, В. В. Старцева
«НАНОФОТОНИКА – НОВЫЙ ДВИГАТЕЛЬ РЫНКА АРСЕНИД ГАЛЛИЯ»

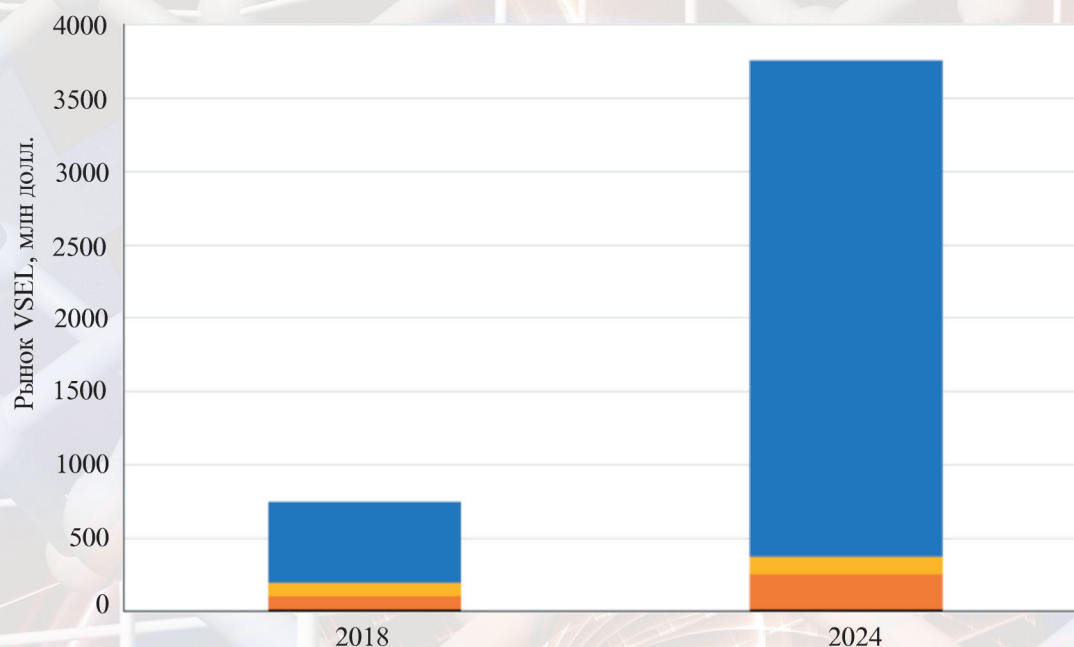
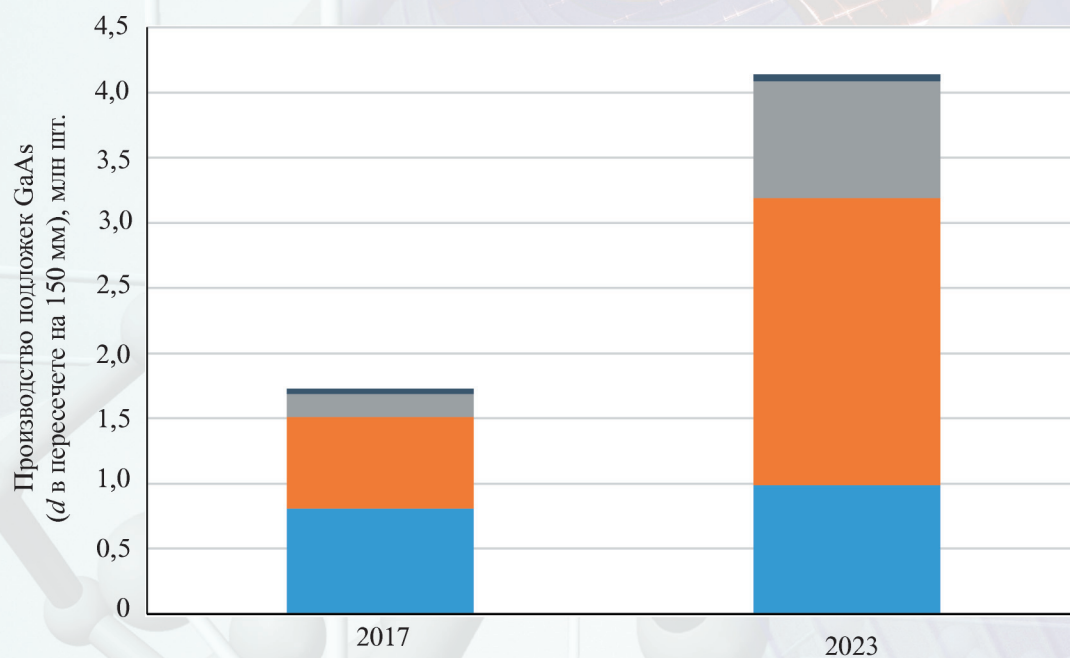


Рис. 3. Динамика роста рынка VCSEL-светодиодов:

■ – вооружения и аэрокосмическая промышленность; ■ – промышленность;
 ■ – телекоммуникации и инфраструктура; ■ – мобильная связь и порт. приложения



**Рис. 5. Прогноз роста производства подложек GaAs 2017 – 2023 г., млн шт.
 (в пересчете на 150 мм) [5]**

■ – СВЧ; ■ – СД; ■ – фотоника; ■ – фотовольтаика

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 22. № 4 ♦ 2020

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC.

Журнал включен в Перечень международных реферируемых баз данных по научному направлению 02.00.00 химические науки

и в Перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным направлениям: 01.04.00 физика, 05.27.00 электроника.

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

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н., проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН

Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

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

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

Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь)

Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

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

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

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

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

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай)

Басаев А. С., к.ф.-м.н.

Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф.

Дайнеко А. В., к.х.н.

Кальнов В. А., к.т.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Кузнецов В. И., д.т.н. (Нидерланды)

Леонович Г. И., д.т.н., проф.

Панин Г. Н., к.ф.-м.н., проф. (Южная Корея)

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Пожеда К., д.ф.-м.н. (Литва)

Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония)

Сантос Э. Х. П., PhD, Ful. Prof. (Бразилия)

Сингх К., к.т.н. (Индия)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н., доц.

Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Чугунова А. В. (науч. ред.)

Щетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Ларионов Ю. В. Изменение размеров выступа меры МШПС-2К при ее контроле в РЭМ 179

Булярский С. В., Лакалин А. В., Латипов Е. В. Термогравиметрический анализ углеродных нанотрубок 185

Шугунов Л. Ж., Шугунов Т. Л., Яминский И. В. Выбор метода обработки результатов исследования поверхности сканирующим зондовым микроскопом ФемтоСкан Онлайн 190

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В. Нанопотоника — новый двигатель рынка арсенида галлия 194

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Алёшин А. Н., Рубан О. А. Роль диффузионных процессов в формировании токопроводящих каналов в ячейках с резистивной памятью 201

Афанасьев П. В., Бохов О. С., Ильин С. Ю., Лучинин В. В. Рекуперация энергии. Конформно интегрируемые гибридные микросистемы 214

Просянюк В. В., Суворов И. С., Паршиков Б. Ю., Прудников Н. В. К вопросу о миниатюрных источниках тока на основе энергетических конденсированных систем 220

Гнатюк Д. Л., Крапущина С. Л., Лисицкий А. П., Мальцев П. П. Обзор перспективных монолитных интегральных схем усилителей на нитриде галлия для диапазона частот 80...100 ГГц 227

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

ПОДПИСКА:

по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)

в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки:

107076 Москва,

Стромынский пер., д. 4

e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 22

No. 4

2020

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS
Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB
Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Surov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China)
Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
Dayneko A. V., Cand. Sci. (Tech.)
Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.)
Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Ass. Prof.
Kuznetsov V. I., Dr. Sci. (Tech.) (Netherlands)
Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panin G. N., PhD, Prof. (South Korea)
Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
Ryzhii M. V., (Japan), Dr. Eng., Prof.
Santos E. J. P., PhD, Prof. (Brasil)
Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Singh K., PhD (India)
Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.)
Vikulov V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
Lysenko A. V. (Executive secretary)
Chugunova A. V. (Research Editor)
Shchetinkin D. A. (site)

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

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Larionov Yu. V. Distortion of the Profile and Size of a Protrusion at its Scanning in SEM with a Diffusion Pump 179

Bulyarskiy S. V., Lakalin A. V., Latipov E. V. Thermo Gravimetric Analysis of Carbon Nanotubes 185

Shugunov L. Zh., Shugunov T. L., Yaminsky I. V. On the Method of Processing the Results of the Surface Scanning Probe Microscope FemtoScan Online 190

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Kulchitsky N. A., Naumov A. V., Startsev V. V. Nano-Photonic is a New Driver of Gallium Arsenide Market 194

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Aleshin A. N., Ruban O. A. The Role of Diffusion Processes in the Formation of Conductive Channels in Cells with Resistive Memory . . 201

Afanasjev P. V., Bokhov O. S., Ilyin S. Yu., Luchinin V. V. Energy Convertors. Conformally Integrated Hybrid Microsystems 214

Prosyanyuk V. V., Suvorov I. S., Parshikov B. Yu., Prudnikov N. V. To the Question of Miniature Current Sources Based on Energy Condensed Systems 220

Gnatyuk D. L., Krapukhina S. L., Lisitsky A. P., Maltsev P. P. Overview of Promising Monolithic Integrated Circuits of Gallium Nitride Amplifiers for the Frequency Range 80...100 GHz 227

Web: www.microsystems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 537.533.35

DOI: 10.17587/nmst.22.179-185

Ю. В. Ларионов, ст. науч. сотрудник, luv@kapella.gpi.ru,
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ ВЫСТУПА МЕРЫ МШПС-2К ПРИ ЕЕ КОНТРОЛЕ В РЭМ

Поступила в редакцию 14.01.2020

Изменение размеров выступа происходит после нескольких его сканирований в растровом электронном микроскопе (РЭМ) с диффузионным насосом. Это критично для меры МШПС-2К: после ее контроля в таком РЭМ обесцениваются аттестованные параметры выступа для последующего контроля на любом РЭМ. Искажение РЭМ-изображения выступа вызывается его контаминацией, а на поверхности вокруг него — наведенными зарядами.

Ключевые слова: РЭМ, АСМ, нанометрология, мера МШПС-2К, контаминация поверхности, заряджение поверхности

Изображения поверхностных структур способны искажаться при длительном их сканировании в РЭМ или в атомно-силовом микроскопе (АСМ). В результате при измерении линейных размеров этих структур возникает ошибка. Это особенно значимо в нанометрологии, так как калибровку измерительных микроскопов выполняют с помощью линейных мер, которые должны сохранять свои аттестованные параметры в течение всего межповерочного интервала времени. Элементы мер — рельефные структуры, подобные структурам элементов ИС. Однако, если элементы ИС при контроле подвергаются одиночному и короткому воздействию зондом микроскопа, то элементы мер — длительному и многократному воздействиям на одном и том же участке поверхности.

В нашей стране для поверки АСМ и РЭМ, используемых при измерении малых размеров, рекомендуется применять меру ширины и периода специальную — МШПС-2К. Хотя она изготовлена средствами микроэлектроники и предназначена в первую очередь для этой отрасли, ее ис-

пользование имеет универсальный характер: она может быть применена для любых типов микроскопов [1], для структур с шириной от 10 нм и с высотой от 100 нм и эксплуатироваться в условиях вакуума с давлением остаточной атмосферы $(1...270) \cdot 10^{-4}$ Па и на воздухе при нормальных атмосферных условиях [2].

Вредным воздействием, изменяющим поверхность контролируемых структур, является загрязнение (контаминация). В заметной степени оно возникает внутри РЭМ вследствие стимулированного (электронным пучком) осаждения углеводородных частиц из вакуума на сканируемую поверхность [3]. В наибольшей степени загрязнения происходят в вакууме, создаваемом в РЭМ с диффузионными насосами. Из них углеводородные частицы проникают в вакуумную колонну и высаживаются на все поверхности, в том числе и на образец. По нашей оценке, в России более половины РЭМ, используемых для измерения размеров, имеют диффузионные насосы.

Цель исследования — оценка влияния искажения изображений, создаваемых в РЭМ с диффу-

зионным насосом, на геометрические параметры выступов меры МШПС-2К.

Условия измерений

Для исследования использовали тест-объект меры МШПС-2К. Выступы в нем вытравлены в кремнии путем анизотропного травления и имеют трапецеидальный профиль с большими склонами, т. е. с развитой поверхностью. В диапазоне значений ширины верхнего основания (ВО) выступов в мере от 10 нм пределы допускаемой абсолютной погрешности определения этой величины — ± 2 нм, пределы допускаемой абсолютной погрешности определения ширины проекции склонов травления — ± 1 нм [2]. Неравномерность ширины ВО в пределах размера линии ориентирования (для поиска измеряемого выступа) — не более 5 нм.

Для наведения искажений выступы сканировали в РЭМ JSM6460 (JEOL, Япония) с термокатодом и диффузионным насосом (вакуум — 10^{-4} Па). В Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии JSM6460 утвержден в качестве типа средства измерений для контроля линейных размеров от 150 нм с допускаемой относительной погрешностью ± 11 нм [4]. Сканирование на нем проводили при значительном токе пучка, что способствовало наведению зарядов в поверхностных диэлектрических слоях выступа и активизации контаминации.

Оценку деталей искажения и измерение размеров сканированного выступа проводили по его изображению в РЭМ S4800 с автоэмиссионным катодом с диаметром электронного пучка ~ 2 нм

при малом его токе. Размер пикселя на изображении от S4800 составил 1,65 нм. Вакуум в этом РЭМ более высокий (10^{-6} Па), что практически исключает образование контаминационной пленки.

Основным предметом исследований являлись искажения изображения на сканированном участке выступа. При этом искажения за пределом сканированного участка выступа оказались более заметны.

На рис. 1 показано изображение пяти выступов тест-объекта. Оно было получено после сканирования участка третьего выступа в JSM6460 в течение часа. Сканирование проводили при токе зонда, равном 2 нА и ускоряющем напряжении 15 кэВ в телевизионном режиме (25 кадр/с). Плотность дозы экспонирования — $0,3$ нКл/мкм². Видно, что участки, соседствующие с областью сканирования в JSM6460, невозможно использовать как объекты меры вследствие сильного искажения их изображения.

Оба РЭМ сканировали один и тот же участок выступа с минимальным перерывом во времени. Изображение выступа, полученное с помощью S4800, далее обрабатывали с помощью программы обработки РЭМ-изображений [5]. В результате формировался профиль видеосигнала (ВС), усредненный по всем строкам его изображения. На профиле ВС выделялись "опорные" точки, расстояние между которыми позволяло определить вначале эффективный диаметр электронного пучка, эмитированного из выступа, а с его учетом (и принимая во внимание увеличение РЭМ или размер пикселя) геометрические параметры участков выступа [6]. Вариацию кривой ВС после сканирования выступа в JSM6460 интерпретировали как результат изменения его исходного профиля. С ростом числа сканирований выступа в JSM6460 искажения кривой ВС увеличивались, не позволяя уже определять его размеры с использованием программы обработки [5]. Степень контаминации выступа оценивали по содержанию углерода на его поверхности путем анализа рентгеновского излучения в спектроанализаторе JSM6460. Дополнительно искажение профиля выступа было исследовано с помощью АСМ "Интегра-Аура" (НТ-МДТ).

Результаты исследования

Для оценки динамики искажения один и тот же участок выступа тест-объекта был многократно, с перерывами сканирован в JSM6460. На

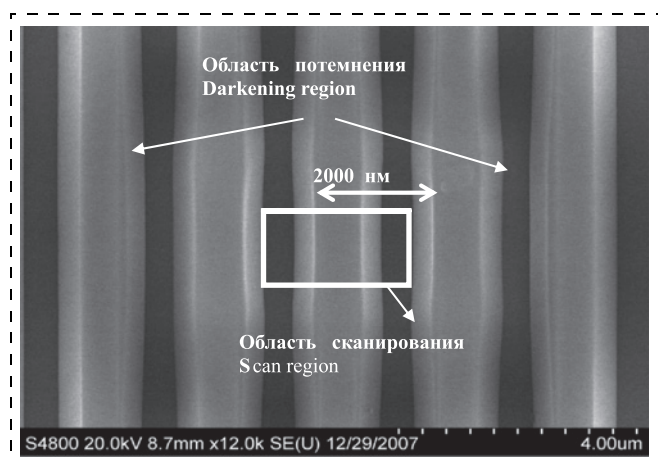


Рис. 1. Изображение выступов, полученное на S4800 после сканирования участка, выделенного белой рамкой, в JSM6460 в течение часа. Сильное искажение заметно за пределом участка сканирования. Цифрами обозначены номера выступов слева направо. Период между выступами — 2000 нм

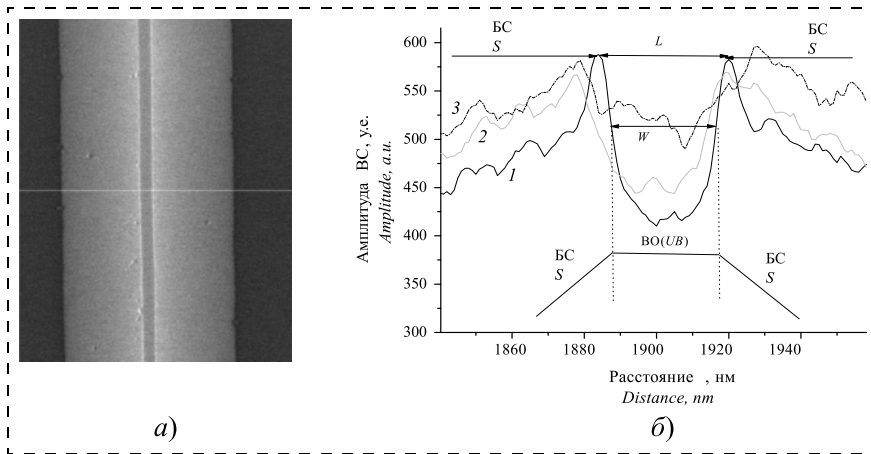


Рис. 2. РЭМ-изображение выступа в S4800 (30.000x) до его сканирования в JSM6460 (а), кривые видеосигнала от выступа (б):

до сканирования в JSM6460 — (кривая 1), после первого (кривая 2), после пятого (кривая 3) сканирований. На вставке — модель профиля выступа: BC — боковая стенка; BO — верхнее основание; W — ширина BO; L — расстояние между пиками

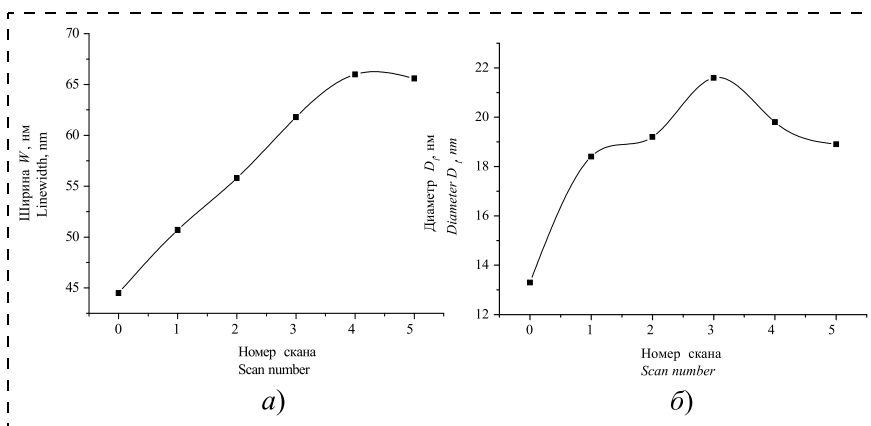


Рис. 3. Зависимости значений ширины W (а) и эффективного диаметра пучка D_l (б) от числа сканов в РЭМ JSM6460

рис. 2, а представлено РЭМ-изображение этого выступа до первого его сканирования в JSM6460. Темная вертикальная полоса посередине отображает ВО выступа, широкие светлые полосы — его боковые стенки. На вставке к рис. 2, б показан модельный профиль этого выступа. Сам же рис. 2, б демонстрирует кривые BC, полученные от верхней части этого выступа до первого сканирования его в JSM6460 (кривая 1), после первого (кривая 2) и после пятого (кривая 3) сканирований. На рис. 2, б заметны искажения кривой BC уже после первого сканирования: увеличивается расстояние между ее пиками, уменьшается контраст кривой BC. После пятого сканирования форма кривой BC так деградирует, что это делает невозможным измерение ширины выступа.

Отсутствие линейности этих величин происходит вследствие нарастающего несоответствия между модельным профилем выступа (см. вставку на рис. 2, б) с параметрами, измеряемыми с использованием выражения (1), и реальным его профилем.

Анализ результатов и их обсуждение

1. Для сканированного участка. Из рис. 1 выяснилось, что после часового сканирования выступа ширина его ВО увеличилась с 569 до 739 нм, т. е. за минуту сканирования уширение должно составить ~3 нм. После 3 мин сканирования в JSM6460 значение ширины ВО меры МШПС-2К должно выйти из пределов допускаемой абсолютной погрешности размера ширины ВО в ± 2 нм

Ширина ВО выступа зависит от диаметра пучка W [6]:

$$W = (L - D_l)/M, \quad (1)$$

где L — расстояние между пиками кривой BC; M — увеличение РЭМ; D_l — эффективный диаметр электронного пучка.

На рис. 3, а показана вариация значения W после каждого из пяти его сканирований в JSM6460, на рис. 3, б — вариация значения диаметра D_l . Обе величины определяли по кривой BC согласно [5].

Погрешность измерений W и D_l оценивалась для каждого изображения выступа после каждого сканирования его в JSM6460. Среднее квадратичное отклонение (СКО) ΔW от среднего W составило 1...3 нм для данных на рис. 2, а, отклонение $\Delta D_l = 0,2...0,6$ нм для данных на рис. 2, б.

Из рис. 3 видно, что уже после первого сканирования выступа в JSM6460 значение ширины выступа увеличилось более чем на 10 нм, значение эффективного диаметра пучка D_l — почти на 5 нм. Значение ширины выступа увеличивалось почти линейно до четвертого сканирования, для диаметра линейность роста прекращается уже после второго сканирования.

[2] и дойти до предела погрешности ее измерений в этом РЭМ (7...11 нм) [4].

Результат такого сканирования оказывается губительным для сканированного участка самой меры, так как он не может быть далее использован для проверок любым средством измерения. Кроме того, изменяется другой аттестуемый параметр — неравномерность ширины ВО выступа в пределах ширины линии ориентирования (≤ 5 нм) [2].

Вследствие изменения профиля меры разрушается также возможность измерения диаметра пучка D_f . Суммарная стандартная неопределенность измерения эффективного диаметра пучка должна быть не более 1 нм [2]. Из рис. 2, б видно, что уже после первого сканирования в JSM6460 диаметр D_f увеличивается более чем на 5 нм.

2. Для искаженных участков изображения. Искажение изображения выступов в области потемнения заметно больше, чем на сканируемом участке (см. рис. 1). Проведены исследования этих выступов с помощью АСМ. На рис. 4 представлены результаты двух АСМ-сканирований участка образца, показанного на рис. 1 (поперек пяти выступов в областях потемнения — сканирования — потемнения). Выравнивание выступов по высоте профиля проводили по дополнительным сканированиям тех же выступов за пределами области сканирования и потемнения, где наведенные изменения высоты заведомо отсутствовали.

Для выступа 3, расположенного на участке сканирования, заметно увеличение высоты на ~8 нм по сравнению с соседними выступами. Увеличение мы связываем с образованием контаминации на его поверхности. Воспроизводи-

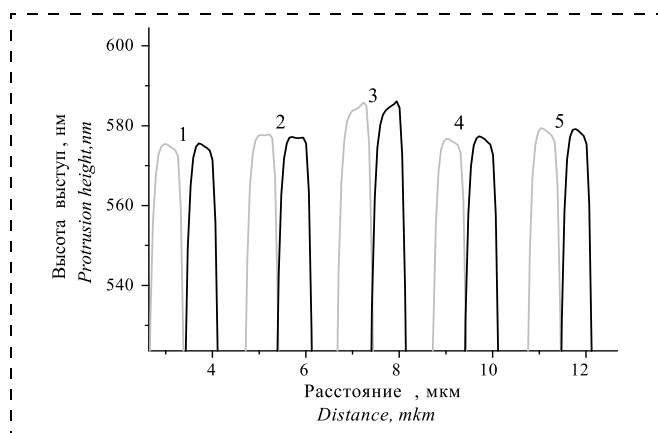


Рис. 4. Профили верхней части выступов 1÷5, показанных на рис. 1, в двух попытках их АСМ-сканирования (черная и серая линии)

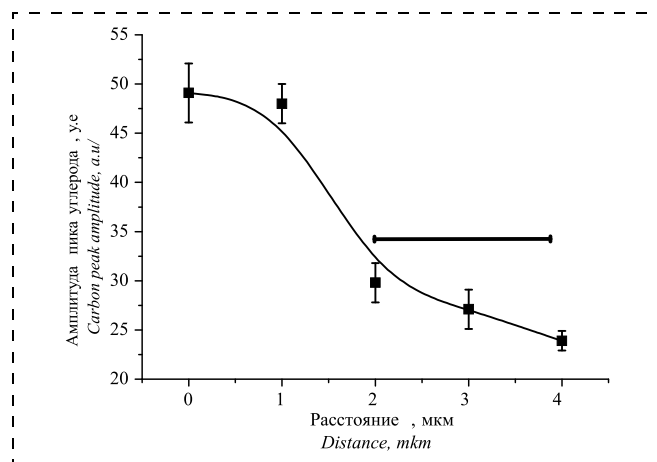


Рис. 5. Вариация амплитуды пика углерода при смещении точек контроля вдоль выступа 3 от центра участка сканирования (рис. 1). Горизонтальный участок линии показывает расположение области потемнения

мость формы АСМ-профиля выступов подтверждена двумя попытками их сканирования.

Наличие контаминации в области сканирования подтверждается распределением углерода по ВО выступа. Оно было определено с помощью спектроанализатора JSM6460. На рис. 5 показано изменение интенсивности пика углерода на выступе 3 в середине сканированного участка и при четырех смещениях точки контроля вдоль оси ВО выступа на общее расстояние 4 мкм.

Для каждой точки на рис. 5 указана погрешность измерения высоты пика углерода. По нашей оценке область выхода рентгеновского излучения из поверхности имеет размер около 1 мкм. Это больше, чем ширина каждого из участков профиля выступа в плане. Поэтому интенсивность пика от выбранной точки ВО выступа определяется не только углеродом, высаженным в этой точке ВО, но также и его наличием на соседних участках профиля. Поэтому пик углерода будет фиксироваться и в тех точках, в которых контаминация мала или даже отсутствует.

Дополнительно мы сравнили амплитуду пиков углерода на сканированном участке ВО и на ВО за пределами области потемнения. Амплитуда пика в этой фоновой области была принята за единицу. Оказалось, что в результате контаминации пик углерода на ВО на участке сканирования вырос в 8,3 раза, на ВО выступа в области потемнения — в 5,1 раза. Учитывая, что контаминационная пленка на выступах, расположенных справа и слева от выступа 3 на рис. 4, полностью отсутствует, можно ожидать, что реальное содержание углерода на выступах в области потемнения близко к фоновому.

Из этого следует, что основным источником искажения изображения выступов вокруг области сканирования на рис. 1 является не контаминация, а наведенный заряд в пленке естественного оксида кремния, покрывающего всю пластину. Наведенный заряд ответственен и за потемнение изображения (вследствие уменьшения эмиссии МВЭ из поверхности) и за заметное на рис. 1 искажение границ соседних выступов (приведших даже к изменению периода от выступа 3 до выступов 2 и 4 внутри рамки на рис. 1).

Искажения в зоне потемнения можно объяснить наведенными положительными зарядами. Они неравномерно распределены по площади вокруг выступа, что также неравномерно уменьшает эмиссию МВЭ, искажая изображение. Контаминационная пленка также уменьшает эмиссию МВЭ [7], однако она, как оказалось, отсутствует в зоне потемнения. Заряды в этой зоне могут быть локализованы лишь в оксидном слое на поверхности кремния. А на ВО и на боковых стенках выступа 3 контаминационная пленка существует. Эмиссия МВЭ из этих участков в результате сканирования возросла (см. рис. 2, б). Это может быть объяснено наведением отрицательных зарядов, распределенных относительно равномерно и поэтому не вызывающих заметного искажения изображения.

Искажение, представленное на рис. 1, обнаружилось при повторном сканировании выступа на S4800 через год почти в неизменном виде. Это означает, что длительность существования и расположения зарядов сопоставима с параметрами хранения информации в запоминающих МНОП-структурах памяти. Однако наши зарядовые состояния обнаружили на участках поверхности, которые не содержали специальных слоев диэлектриков, формирующих МНОП-структуры и даже не подвергались воздействию пучка электронов в РЭМ. Загадочен механизм их образования.

За основу механизма наведения и сохранения зарядов можно принять предположение в работе [8]. В ней представлены результаты исследования зарядки плоских (не рельефных) диэлектрических поверхностей, включая SiO_2 , пучком РЭМ с энергией электронов 5 и 15 кэВ. Наведение зарядов происходило на сканированном участке площадью 100×100 мкм, но только после того, как центральная часть этого участка была повторно просканирована на площади 3×3 мкм. Обнаруженное явление объяснено эффектом "растекания" заряда, наведенного на малой площади,

до границ участка большей площади, сканированного ранее. Растекание зарядов происходило предположительно в соответствии с эффектом Пула—Френкеля [9]. Он заключается в понижении энергии термической ионизации дефектов в диэлектрике (и появлении подвижных электронов в диэлектрике), если они находятся в электрическом поле. Электрическое поле возникает якобы вследствие образования заряженных E' -центров в сканируемом диэлектрике при сканировании его электронным пучком [9]. При достаточной дозе облучения электрическое поле достигает уровня, приводящего к прыжковой проводимости в соответствии с эффектом Пула—Френкеля.

Похожее растекание заряда в зону потемнения могло происходить в нашем образце в слое естественного оксида на поверхности. Общей деталью гипотезы об образовании заряда вне области воздействия на поверхность является способ его распространения за пределы сканируемого участка при двухэтапном сканировании. Однако в нашем случае вначале сканировали малый участок площади на JSM6460, а затем большой — на S4800. Это означает, что причины возникновения заряда и характер его распространения на большую площадь должны быть другими.

Выводы

Сканирование выступа меры МШПС-2К в РЭМ с диффузионным насосом через короткое время приводит к потере его аттестованных метрологических параметров линейных размеров. Так, значение ширины выступа увеличилось на ~12 нм уже после первого сканирования в РЭМ JSM6460 (при пределе допускаемой абсолютной погрешности измерения ширины выступа ± 2 нм [2]). Изменился и другой аттестуемый параметр — неравномерность ширины его верхнего основания вдоль длины выступа (допускается не более 5 нм [2]). И наконец, нарушилась возможность проверки эффективного диаметра пучка D_f : уже после первого сканирования выступа D_f увеличился более чем на 5 нм (при абсолютной погрешности измерений этой величины не более ± 1 нм для значения диаметра 10...20 нм [2]).

Существуют две причины (и, соответственно, две величины), влияющие на изменение параметров меры МШПС-2К при РЭМ-контроле: контаминация поверхности и наведенные поверхностные заряды. Влияние контаминации, видимо, не осознавалось разработчиками меры при ее создании ввиду отсутствия должного опыта

ее эксплуатации. В результате защита поверхности меры с нанометровыми выступами, которые многократно подвергаются воздействию зондов микроскопов и атмосферы при хранении, не была предусмотрена в документе по ее эксплуатации [2].

Если влияние РЭМ-контаминации на наноструктуры было уже известно во время разработки меры, то влияние зарядов, наводимых на поверхности полупроводника без искусственных диэлектрических слоев, является неожиданностью. Заряды существуют не только за пределами зоны сканирования, но и вероятно в зоне контаминации, влияя на размеры выступа.

Автор выражает признательность Митюхлеву В. Б. за получение РЭМ-изображений и Филиппову М. Н. за регистрацию данных о составе пленок на поверхности образца.

Список литературы

1. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Национальный стандарт РФ, ГОСТ Р 8.628.2007. М.: Стандартиформ, 2007.
2. Свидетельство об утверждении типа средств измерений RU. С.27.010.А. № 26441 Меры ширины и пе-

риода специальные МШПС-2.0 К. Регистрационный № 33598-06.

3. Ларионов Ю. В., Митюхляев В. Б., Филиппов М. Н. Влияние загрязнения образцов в РЭМ на измерение линейных размеров // Поверхность. 2008. № 9. С. 33–64.

4. Свидетельство об утверждении типа средств измерений JP.E.27.036A № 47771 на микроскоп электронный растровый JSM6460 LV., Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2012.

5. Программа анализа изображений микроскопов, программная платформа NDPL, <https://yadi.sk/i/YtOL8GEid9nK4>, 2009.

6. Новиков Ю. А., Озерин Ю. В., Плотников Ю. И., Раков А. В., Тодуа П. А. Линейная мера микрометрового и нанометрового диапазонов для растровой электронной и атомно-силовой микроскопии // Труды ИОФАН. 2006. Т. 62. С. 36–76.

7. Рау Э. И., Евстафьева Е. Н., Андрианов М. В. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий // ФТТ. 2008. Т. 50, № 4. С. 590–607.

8. Рау Э. И., Татаринцев А. А., Зыкова Е. Ю., Иваненко И. П., Купреенко С. Ю., Миннебаев К. Ф., Хайдаров А. А. Электронно-лучевая зарядка диэлектриков, предварительно облученных ионами и электронами средних энергий // ФТТ. 2017. Т. 59, вып. 8. С. 1504–1513.

9. Новиков Ю. Н. Эффект Пула–Френкеля с учетом многофононной ионизации глубоких центров в аморфном нитриде кремния // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 12. С. 2142–2145.

Yu. V. Larionov, Senior Researcher, luv@kapella.gpi.ru,
A. M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow

Corresponding author:

Larionov Yuriy V., Senior Researcher, A. M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow, Russian Federation
E-mail: luv@kapella.gpi.ru

Distortion of the Profile and Size of a Protrusion at its Scanning in SEM with a Diffusion Pump

Received on January 14, 2020

Accepted on January 29, 2020

An image distortion of the protrusion scanning in a SEM with a diffusion pump is investigated. The distortion changes linewidth values of the protrusion even after its single scanning. This is especially important for the linear measure MShPS-2K because its metrological characteristics are depreciated as a result of its investigation in a SEM. The linewidth value of a protrusion is occurred to increase by 12 nm after the first scanning in SEM JSM6460 (at a permissible absolute error for protrusion linewidth of ± 2 nm [2]). The linewidth irregularity of its upper base along the protrusion axe arises also at the irregularity limit value no more than 5 nm [2]). And finally the image distortion of a measure protrusion leads to a failure of the measurement of a SEM beam diameter: the measured beam diameter D_l increases by more than 5 nm after the first scan (at the absolute error of measurement of D_l no more than ± 1 nm). The profile and the SEM-image distortions of a protrusion are due to contamination and an induced electrical charge at it surface.

Keywords: SEM, AFM, MShPS-2.0 k measure, size comparison, contamination, induced

For citation:

Larionov Yu. V. Distortion of the Profile and Size of a Protrusion at its Scanning in SEM with a Diffusion Pump, *Nano-i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 179–185.

DOI: 10.17587/nmst.22.179-185

References

1. **Meri** rel'efnie nanometrovogo diapazona iz monokristallicheskogo kremniya. Natsional'nii standart RF, GOST R8.628.2007. Moscow, Standartinform, 2007 (in Russian).
2. **Svidetel'stvo** ob utverdenii tipa sredstv izmerenii RU. C.27.010.A № 26441. Meri shirini I perioda spetsialnie MShPS-2K. Federalnoe agenstvo po tekhnicheskemu regulirovaniyu i metrologii, 2012 (in Russian).
3. **Larionov Yu. V., Mitukhlyayev V. B., Fillipov M. N.** Vliyanie zagryazneniya obraztsov v REM na izmerenie lineinikh razmerov, *Poverkhnost*, 2008, no. 9, pp. 33—64 (in Russian).
4. **Svidetel'stvo** ob utvergdenii tipa sredstv izmerenii JP. E.27.036A № 47771 na mikroskop elektronnoi rastrovii JSM6460 LV, Federalnoe agenstvo po tekhnicheskemu regulirovaniyu i metrologii, 2012 (in Russian).
5. **Progama** analiza izobrazhenii mikroskopov, programaya platforma NDPL, <https://yadi.sk/i/YtOL8GEid9nK4>, 2009 (in Russian).

6. **Novikov Yu. A., Ozerin Yu. V., Plotnikov Yu. I., Rakov A. V., Todua P. A.** Lineinaya mera mikro i nanometrovogo diapazona dlya rastrovoy elektronnoy i atomno-silovoy mikroskopii, *Trudi IOFAN*, 2006, vol. 62, pp. 36—76 (in Russian).
7. **Rau E. I., Efsta'eva E. N., Andrianov M. V.** Mekhanizmi zaryadki dielektrikov pri ikh obluchenii elektronnimi puchkami srednikh energii, *FTT*, 2008, vol. 50, no. 4, pp. 590—607 (in Russian).
8. **Rau E. I., Tatarintsev A. A., Zikova E. Yu., Ivanenko I. P., Kupreenko S. Yu., Minnebaev K. F., Haidarov A. A.** Elektronno-luchevaya zariadka dielektrikov predvaritelno obluchennikh ionami i elektronami spedinikh energii, *FTT*, 2017, vol. 59, is. 8, pp. 1504—1513 (in Russian).
9. **Novikov Yu. N.** Effect Pula —Frenkelja s uchedom mnogofononnoi ionizatsii glubokikh tsentrov v amorfnom nitride kremniya, *FTT*, 2005, vol. 47, is. 12, pp. 2142—2145 (in Russian).

УДК 621.382

DOI: 10.17587/nmst.22.185-190

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотрудник, e-mail: bulyar2954@mail.ru, **А. В. Лакалин**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, **Е. В. Латипов**, науч. сотрудник, Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН), г. Москва

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 29.01.2020

Предложена методика обработки результатов термогравиметрического анализа, которая позволяет рассчитывать энергии связи и параметры вероятности десорбции из углеродных нанотрубок тех или иных продуктов синтеза. Методика может быть использована для анализа состава различных веществ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, синтез, термогравиметрический анализ

Введение

В настоящее время широко ведутся работы по синтезу вертикальных массивов углеродных нанотрубок на кремниевых подложках, подготовленных методами планарной технологии. Это связано с перспективами создания устройств на основе нанoeлектронных структур, которые расширяют возможности кремниевой электроники. К таким устройствам относятся плоские экраны [1, 2], миниатюрные рентгеновские трубки [3, 4], светоизлучающие структуры [5, 6], миниатюрные вакуумные лампы [7, 8], усилители ТГц диапазона [9, 10], высокочастотные переключатели [11]. Многочисленные эксперименты показывают тесную связь технологии синтеза со свойствами

ми синтезированного массива углеродных нанотрубок и устройств на их основе. Поэтому надо понимать физико-химические механизмы, которые сопровождают рост массивов углеродных нанотрубок на кремниевых подложках.

Рост углеродных нанотрубок осуществляется методом паровых химических реакций [12—14]. Одним из действенных результатов контроля результатов синтеза является термогравиметрический анализ (TGA) [15—17]. Этот метод является одним из важных для контроля состава легированных углеродных нанотрубок, в том числе азотом. Однако методика обработки данных этого анализа пока разработана недостаточно. В большинстве случаев научные статьи фиксируют температурные интервалы, в ко-

торых происходит удаление тех или иных продуктов синтеза. В данной работе разрабатывается методика обработки данных TGA экспериментов, которая позволяет определять энергию и вероятность ухода вещества из нанотрубок.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез вертикальных массивов нанотрубок проводили в две стадии, которые состояли из формирования наночастиц катализатора, а затем синтеза. Формирование наночастиц катализатора было выполнено с помощью двух последовательных отжига тонких пленок из последовательно нанесенных нитрида титана и никеля: окислительного и восстановительного. Окислительный отжиг проходил в потоке аргона и кислорода при температуре 280 °С длительностью 10 мин, а восстановительный отжиг осуществлялся в потоке аргона и аммиака также в течение 10 мин. Температура восстановительного отжига равнялась температуре процесса синтеза 750 °С. Во время синтеза в реакционной камере возбуждался плазменный разряд, возникающий за счет низкочастотного переменного напряжения мощностью 30 Вт и высокочастотного напряжения мощностью 20 Вт.

Измерение кривых TGA проводили в диапазоне температур 300...1400 К, скорость нагрева поддерживалась автоматически — $\gamma = 5,0$ К/мин. До 850 К потери массы были незначительны и они связаны, по всей вероятности, с удалением воды из углеродных нанотрубок. После 850 К появлялся характерный перелом, связанный с

началом процессов десорбции других продуктов синтеза с углеродных нанотрубок (рис. 1).

Методика обработки TGA эксперимента

Образцы нагреваются с постоянной скоростью при измерениях. В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем: $T = T_0 + \gamma t$, где T_0 — температура начала нагрева, она выбирается, как правило, задолго до начала десорбции. В процессе нагрева тем или иным способом фиксируется количество десорбирующегося вещества. Таким образом, наблюдается термостимулированная десорбция вещества из нанотрубки.

Важно правильно интерпретировать наблюдаемые изменения массы. С этой целью разработана математическая модель, которая строится на следующих приближениях:

- адсорбированные атомы либо молекулы между собой не взаимодействуют и переходят непосредственно в вакуум;
- число адсорбционных центров есть постоянная величина, заданная предысторией приготовления образца;
- один центр адсорбции связывает лишь один атом либо одну молекулу адсорбента.

Обратим внимание на факт, что десорбция происходит в вакуум и десорбируемая молекула удаляется с поверхности углеродной нанотрубки. Тем самым процесс десорбции является необратимым, т. е. если раз распался, адсорбент испущен один раз, то он вновь не связывается с веществом. В этом и состоит эффект потери массы, который исследуется. Этот эффект описывается уравнением, которое для десорбции азота имеет вид:

$$\frac{dN_N^\beta}{dt} = \sum_{\beta, i=1}^m \frac{dN_{Ni}^\beta}{dt} = - \sum_{i=1}^m v_{Ni}^\beta N_i^\beta \exp\left(-\frac{g_{Ni}^\beta}{kT}\right) dt, \quad (1)$$

где N_{Ni}^β — концентрация атомов i -го адсорбированного компонента; N_i^β — концентрация мест адсорбции i -го типа; g_{Ni}^β — парциальная энергия десорбции одного атома; v_{Ni}^β — вероятность десорбции; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Для решения уравнения (1) необходимо знать вид кинетических коэффициентов, определяющих вероятность адсорбции и десорбции газов. Эти коэффициенты приведены в работах [18–20]:

$$e_{Ni}^\beta = v_{Ni}^\beta \exp(-g_{Ni}^\beta/kT), \quad (2)$$

где e_{Ni}^β — вероятность десорбции адсорбента.

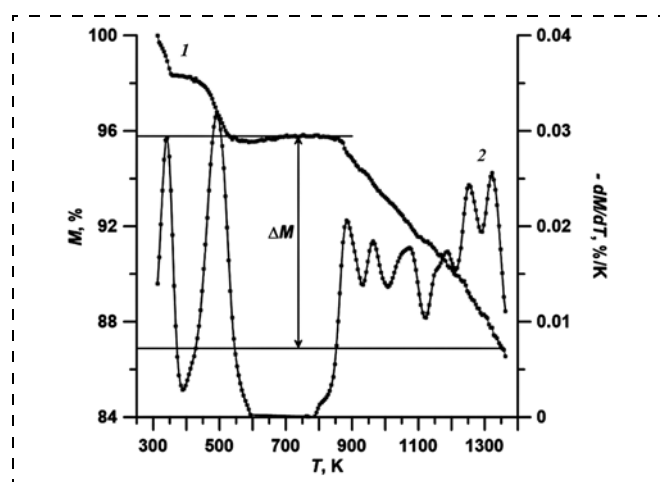


Рис. 1. Зависимость массы и ее производной от температуры: 1 — исходная зависимость $M(T)$ ($\Delta M \approx 8,9$ %); 2 — производная $-dM(T)/dT$. Образец УНТ, легированный азотом "00082 + N2.dat"

Решение уравнения при нагреве с постоянной скоростью имеет вид:

$$N_{Ni}^{\beta} = N_{N0i}^{\beta} \exp \left[-\frac{v_{Ni}^{\beta} T}{\gamma} E_2 \left(\frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT} \right) \right], \quad (3)$$

где N_{N0i}^{β} — исходная концентрация адсорбированных атомов вещества типа i ; $E_2(x)$ — интегральная показательная функция Эйри второго порядка. Мы приходим к более простому выражению после разложения функции Эйри в ряд:

$$\begin{aligned} \frac{dN_N^{\beta}}{dT} = \\ = \sum_{i=1}^m \frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT_{\max i}^2} N_{N0i}^{\beta} Z \exp \left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^{\beta}} \right) Z \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $Z = \exp \left(\frac{g_{Ni}^{\beta}}{k} \left(\frac{1}{T_{\max i}} - \frac{1}{T} \right) \right)$; число слагаемых m определяется количеством разнообразных веществ, которые десорбируются; $T_{\max i}$ — температура, при которой достигается максимум производной десорбционного процесса. Для численной реализации выражение (1) удобно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dN_N^{\beta}}{dT} = \\ = \sum_{i=1}^m A_{\max i} \frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT_{\max i}^2} Z \exp \left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^{\beta}} \right) Z \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где $A_{\max i}$ — максимальное значение i -й компоненты. Параметры десорбционных процессов $T_{\max i}$, $A_{\max i}$ и g_i — параметры, значения которых можно найти путем нелинейного регрессионного анализа (аппроксимация экспериментальных точек модельной зависимостью (2) методом наименьших квадратов). При разделении на составляющие зависимости $\frac{dN_N^{\beta}(T)}{dT}$ максимальное

значение $A_{\max i} = N_{Ni}^{\beta}$; если разделяется зависимость $\frac{dM_N^{\beta}(T)}{dT}$, то $A_{\max i}$ — просто некоторое максимальное значение i -й компоненты, имеющее размерность $[M/T]$.

Из эксперимента известна скорость нагрева образца: $\gamma = 5,0$ К/мин. Это позволяет также рас-

считать вероятность десорбции при температуре максимума пика с номером i ($T_{\max i}$):

$$v_{Ni}^{\beta} = \frac{\gamma g_{Ni}^{\beta}}{kT_{mi}^2} \exp \left(\frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT_{mi}} \right). \quad (6)$$

Разделив исходную кривую $\frac{dM_{\alpha}^{\beta}(T)}{dT}$ на составляющие и определив значения параметров $\{T_{\max i}, A_{\max i}, g_i\}_{i=1, \dots, m}$, можно рассчитать массу каждой i -й компоненты. Она будет равна интегралу

$$\begin{aligned} M_{\alpha i}^{\beta} = \int_{T_1}^{T_2} A_{\max i} \frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT_{\max i}^2} Z \exp \left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{\alpha i}^{\beta}} \right) Z \right) dT, \\ i = 1, \dots, m, \\ M_{\alpha}^{\beta} = \sum_{i=1}^m M_{\alpha i}^{\beta}. \end{aligned} \quad (7)$$

Пределы интегрирования T_1 и T_2 в (7) выбирают как крайние точки температурного интервала экспериментальных данных. В выражении (7) под M_{α}^{β} подразумевается масса вещества, испарившаяся с образца.

Экспериментальные данные представляют собой набор точек $\{t_j, M_j, T_j\}_{j=1, \dots, n}$, где t_j — моменты времени, в которые измеряется масса M_j и температура T_j , n — число точек. Таким образом, сразу имеем экспериментальную зависимость $M_j = M(T_j)$, заданную в узлах сетки T_j : $\{T_j, M_j\}_{j=1, \dots, n}$. Также можно рассчитать скорость нагрева образца $\gamma = \Delta T / \Delta t$. Экспериментальное значение массы M выражено в процентах. Здесь M — масса образца, который остается на чаше весов. Соответственно, масса вещества, испарившаяся с образца, для каждой температуры будет $M_N^{\beta} = M_0 - M$, где M_0 — первоначальная масса образца перед нагревом. Поэтому $\frac{dM_N^{\beta}(T)}{dT} = -\frac{dM(T)}{dT}$. Таким образом, разложению на составляющие подлежит экспериментальная зависимость $-\frac{dM(T)}{dT}$.

Экспериментальные точки $\{T_j, M_j\}_{j=1, \dots, n}$ заданы с некоторой погрешностью. Поэтому перед вычислением производной их необходимо "сгладить" каким-либо фильтром. В данной работе применяли билатеральную фильтрацию ("Bilateral Filter"). Параметры фильтра σ и μ под-

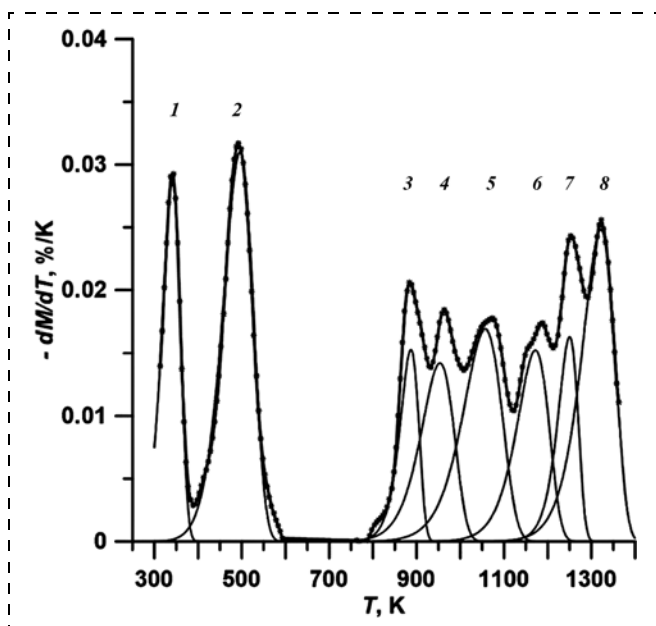


Рис. 2. Зависимость производной массы от температуры. Разделение производной $-dM(T)/dT$ на восемь составляющих. Образец УНТ, легированный азотом "00082 + N2.dat"

Параметры десорбционных процессов из нанотрубок, легированных азотом

№	$T_{\max i}, K$	$A_{\max i}$	$g_i, \text{эВ}$	$\nu_i, 1/c$	$M_{\alpha i}^B, \%$
1	340	1,5	0,46	$2 \cdot 10^4$	1,2
2	495	2,6	0,60	$2 \cdot 10^3$	2,7
3	887	0,9	3,1	$2 \cdot 10^{15}$	0,9
4	953	1,4	2,0	$9 \cdot 10^7$	1,4
5	1056	1,9	2,1	$2 \cdot 10^7$	1,9
6	1172	1,4	3,2	$1 \cdot 10^{11}$	1,4
7	1250	1,0	4,5	$1,5 \cdot 10^{17}$	1,0
8	1321	2,4	4,0	$3 \cdot 10^{15}$	2,2

бирали индивидуально в каждом конкретном случае. Полученные после сглаживания точки подвергали полиномиальной интерполяции, и после этого дифференцировали интерполированные данные.

Результаты обработки TGA эксперимента приведены на рис. 2. С помощью проведенного анализа кривую удастся разделить на отдельные составляющие и определить параметры, которые характеризуют тот или иной десорбционный процесс. Параметры этих процессов приведены в таблице.

Заключение

Таким образом, разработана методика обработки TGA эксперимента, которая существенным образом расширяет информацию о процес-

сах десорбции, позволяет получить данные об их энергетических и вероятностных характеристиках. Разработанная методика может быть использована не только для анализа результатов синтеза углеродных нанотрубок, но и других химических веществ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшей школы, проект № 0004-2019-0003.

Список литературы

1. Wang Q. H., Yan M., Chang R. P. H. Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 1294—1296.
2. Mauger M., Vu T. B. Vertically aligned carbon nanotube arrays for giant field emission displays // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24. P. 997—1003.
3. Reyes-Mena A., Jensen Ch., Bard E., Turner D. C., Erdmann K. G. et al. Miniature X-ray tubes utilizing carbon-nanotube based cold cathodes // Advances in X-ray Analysis. 2005. Vol. 48. P. 204—209.
4. Matsumoto T., Mimura H. Point X-ray source using graphite nanofibers and its application to X-ray radiography // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 1637—1639.
5. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. L346—L348.
6. Croci M., Arfaoui I., Stöckli T., Chatelain A., Bonard J.-M. A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission // Microelectron. J. 2004. Vol. 35. P. 329—336.
7. Yasutomo Y., Ohue W., Gotoh Y., Tsuji H. Frequency mixing with a tetrode vacuum transistor // IEEE International Meeting Future of Electron Devices. 2012. P. 785—791.
8. Sabaut L., Ponard P., Mazellier J.-P., Legagneux P. Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016. Vol. 34. P. 101—107.
9. Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Y., Wu J., Shen Y., Chen J., She J., Deng S. A Fully-Sealed. Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron // Sci. Rep. 2016. Article number: 32936.
10. Paoloni C., Carlo A., Brunetti F., Mineo M. Design and Fabrication of a 1 THz Backward Wave Amplifier // Terahertz Science and Technology. 2011. Vol. 4, N. 4. P. 149—163.
11. Rupasinghe N. L., Chowalla M., Teo K. B. K., Amarantunga G. A. J. Field emission vacuum power switch using vertically aligned carbon nanotubes // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. Vol. 21. P. 338—343.
12. Bulyarskiy S. V., Lakalin A. V., Pavlov A. A., Dudin A. A., Kitsyuk E. P. A Model of Carbon-Nanotube Growth-Rate Limitation on Thin-Film Catalysts // Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43. N. 4. P. 366—368. DOI: 10.1134/S1063785017040198
13. Bulyarskiy S. V., Lakalin A. V., Molodenskiy M. S., Pavlov A. A., Ryazanov R. M. Vertically aligned carbon nanotube arrays growth modeling at different temperatures and pressures in reactor // Diamond & Related Materials. 2020. Vol. 103. P. 107665—10788.
14. Louchev O. A., Laude T., Sato Y., Kanda H. Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by

chemical vapor deposition // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 7622–7634.

15. **Burmaka G. P., Denysenko I. B., Azarenkov N. A.** Growth of Forest of Single-Walled Carbon Nanotubes at Inhomogeneous Fluxes from Plasma // Problems of Atomic Science and Technology. 2015. P. 184–186.

16. **Dasgupta K., Joshi J. B., Banerjee S.** Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes — A review // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 171. P. 841–869.

17. **Kumar M., Ando Y.** Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass

production // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. Vol. 10. P. 3739–3758.

18. **Bulyarskiy S. V., Saurov A. N.** Doping of Carbon Nanotubes. Springer International Publishing AG, 2018, DOI: 10.1007/978-3-319-55883-7.

19. **Bulyarskiy S. V., Basaev A. S.** Thermodynamics and kinetics of adsorption of atoms and molecules by carbon nanotubes // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2009. Vol. 135. P. 788–799.

20. **Saurov A. N., Bulyarskiy S. V.** Alloying Carbon Nanotubes // Russian Microelectronics. 2017. Vol. 46. P. 1–11.

S. V. Bulyarskiy, D. Sc., Senior Researcher, bulyar2954@mail.ru, **A. V. Lakalin**, Senior Researcher, **E. V. Latipov**, Researcher, Institute of Nanotechnology Microelectronics RAS

Corresponding author:

Bulyarskiy Sergey V., D. Sc., Senior Researcher, Institute of Nanotechnology Microelectronics RAS, Moscow, Russian Federation. E-mail: bulyar2954@mail.ru

Thermo Gravimetric Analysis of Carbon Nanotubes

Received on January 29, 2020

Accepted on February 06, 2020

A technique is proposed for processing the results of thermo gravimetric analysis, which allows one to calculate the binding energies and the probability parameters of desorption from carbon nanotubes of certain synthesis products. The technique can be used to analyze the composition of various substances.

Keywords: carbon nanotubes, synthesis, thermo gravimetric analysis

For citation:

Bulyarskiy S. V., Lakalin A. V., Latipov E. V. Thermo Gravimetric Analysis of Carbon Nanotubes, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 185–190.

DOI: 10.17587/nmst.22.185-190

References

1. **Wang Q. H., Yan M., Chang R. P. H.** Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, pp. 1294–1296.

2. **Mauger M., Vu T. B.** Vertically aligned carbon nanotube arrays for giant field emission displays, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2006, vol. 24, pp. 997–1003.

3. **Reyes-Mena A., Jensen Ch., Bard E., Turner D. C., Erdmann K. G.** at all. Miniature X-ray tubes utilizing carbon-nanotubebased cold cathodes, *Advances in X-ray Analysis*, 2005, vol. 48, pp. 204–209.

4. **Matsumoto T., Mimura H.** Point X-ray source using graphite nanofibers and its application to X-ray radiography, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82, pp. 1637–1639.

5. **Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K.** Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 37, pp. L346–L348.

6. **Croci M., Arfaoui I., Stöckli T., Chatelain A., Bonard J.-M.** A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission, *Microelectron. J.* 2004, vol. 35, pp. 329–336.

7. **Yasutomo Y., Ohue W., Gotoh Y., Tsuji H.** Frequency mixing with a tetrode vacuum transistor, *IEEE International Meeting Future of Electron Devices*, 2012, pp. 785–791.

8. **Sabaut L., Ponard P., Mazellier J.-P., Legagneux P.** Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2016, vol. 34, pp. 101–107.

9. **Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Y., Wu J., Shen Y., Chen J., She J., Deng S.** A Fully-Sealed. Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron, *Sci. Rep*, 2016, Article number: 32936.

10. **Paoloni C., Carlo A., Brunetti F., Mineo M.** Design and Fabrication of a 1 THz Backward Wave Amplifier, *Terahertz Science and Technology*. 2011, vol. 4, no. 4, pp. 149–163.

11. **Rupasinghe N. L., Chhowalla M., Teo K. B. K., Amaratunga G. A. J.** Field emission vacuum power switch using vertically aligned carbon nanotubes, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2003, vol. 21, pp. 338–343.

12. **Bulyarskiy S. V., Lakalin A. V., Pavlov A. A., Dudin A. A., Kitsyuk E. P.** A Model of Carbon-Nanotube Growth-Rate Limitation on Thin-Film Catalysts, *Technical*

Physics Letters, 2017, vol. 43, no. 4, pp. 366–368. DOI: 10.1134/S1063785017040198

13. **Bulyarskiy S. V., Lakalin A. V., Molodenskiy M. S., Pavlov A. A., Ryazanov R. M.** Vertically aligned carbon nanotube arrays growth modeling at different temperatures and pressures in reactor, *Diamond & Related Materials*, 2020, vol. 103, pp. 107665–10788.

14. **Louchev O. A., Laude T., Sato Y., Kanda H.** Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition, *J. Chem. Phys.*, 2003, vol. 118, pp. 7622–7634.

15. **Burmaka G. P., Denysenko I. B., Azarenkov N. A.** Growth of Forest of Single-Walled Carbon Nanotubes at Inhomogeneous Fluxes from Plasma, *Problems of Atomic Science and Technology*, 2015, pp. 184–186.

16. **Dasgupta K., Joshi J. B., Banerjee S.** Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes — A review, *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 171, pp. 841–869.

17. **Kumar M., Ando Y.** Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, pp. 3739–3758.

18. **Bulyarskiy S. V., Saurov A. N.** Doping of Carbon Nanotubes. Springer International Publishing AG, 2018, DOI: 10.1007/978-3-319-55883-7.

19. **Bulyarskiy S. V., Basaev A. S.** Thermodynamics and kinetics of adsorption of atoms and molecules by carbon nanotubes, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 135, pp. 788–799.

20. **Saurov A. N., Bulyarskiy S. V.** Alloying Carbon Nanotubes., *Russian Microelectronics*, 2017, vol. 46, pp. 1–11.

УДК 621.385.833

DOI: 10.17587/nmst.22.190-193

Л. Ж. Шугунов, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник,
ООО "Готовые решения", Чегем, КБР, lion.shugunov@mail.ru,
Т. Л. Шугунов, канд. физ.-мат. наук,
ГБУ "Аналитический центр", Москва, tshugunov@yandex.ru,
И. В. Яминский, д-р физ.-мат. наук, проф., МГУ имени М. В. Ломоносова,
yaminsky@nanoscopy.ru

ВЫБОР МЕТОДА ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СКАНИРУЮЩИМ ЗОНДОВЫМ МИКРОСКОПОМ ФЕМТОСКАН ОНЛАЙН

Поступила в редакцию 20.01.2020

Приведены результаты исследования сканов с использованием сканирующего зондового микроскопа ФемтоСкан Онлайн в режиме АСМ. Показано, что существующие методы обработки сканов не позволяют провести однозначно обработку, а значит, и интерпретацию полученных результатов. В связи с этим разработан ранее математико-статистический метод обработки различных случайных процессов, в том числе результатов сканирования на СЗМ, применен к микроскопу ФемтоСкан Онлайн. На основании построенной модели проведен выбор оптимального фильтра для обработки полученных результатов сканирования.

Ключевые слова: сканирующий зондовый микроскоп, ФемтоСкан Онлайн, модель, интерпретация

В современных сканирующих зондовых микроскопах (СЗМ) используется широкий набор методов обработки результатов сканирования. Однако в настоящее время не решена проблема выбора оптимального метода (оптимального фильтра) из множества приведенных, в документации, приложенной к микроскопу. В настоящей работе на основе разработанного в [1, 2] математико-статистического метода с использованием сканирующего зондового микроскопа

ФемтоСкан Онлайн проведена обработка различных сканов для выбора оптимального цифрового фильтра. В работе [3] изложена методика построения адекватной модели сечения скана применительно к ФемтоСкан Онлайн, которая позволяет осуществить выбор оптимального фильтра, и получены положительные результаты. В настоящей работе на основе этого метода [1, 2] проведен анализ и выбор оптимального метода обработки результатов сканирования.

Следует отметить, что программное обеспечение микроскопа ФемтоСкан Онлайн [4] содержит широкий набор методов обработки и анализа результатов сканирования поверхности различных образцов и позволяет решить поставленную задачу.

На основе визуализации, пусть даже качественных сканов, невозможно определить, какой из приведенных методов следует применить, чтобы изображение поверхности было близким к фактическому. Поэтому возникает задача выбора оптимального цифрового фильтра и/или комбинации фильтров.

Так как между сечением и сканом существует однозначное соответствие, то применяя метод [1, 2], можно определить сечение, адекватное реальному, а затем, комбинируя фильтры, можно подобрать сечение, близкое к расчетному, что и позволит подобрать оптимальные фильтры. Для этого необходимо использовать аппарат Фурье-преобразования.

Построение Фурье-спектра изображения

Дискретное преобразование Фурье (ДПФ) изображения, заданного в точках k, l , где $k = 0, M - 1$; $l = 0, N - 1$ определяется по формуле

$$F_{m,n} = \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} f_{k,l} \exp \left[-2i\pi \left(\frac{km}{M} + \frac{ln}{N} \right) \right],$$

где m, n — номера гармоник; $f_{k,l}$ — коэффициенты разложения Фурье.

Как известно, Фурье-спектр содержит все гармоники, включая и иницированные случайными факторами, поэтому необходима фильтрация случайных помех.

Результаты обработки СЗМ-изображений

Рассмотрим произвольное сечение СЗМ-скана.

После предварительного анализа видно, что сечение может быть описано полигармонической моделью следующего вида:

$$Y(x) = m + kx + \sum_{i=0}^{N/2} a_i \cos(\omega_i x) + b_i \sin(\omega_i x) + \varepsilon(x), \quad (1)$$

где m, k, a_i, b_i — коэффициенты модели, подлежащие определению; $\varepsilon(x)$ — случайная часть с нулевым математическим ожиданием.

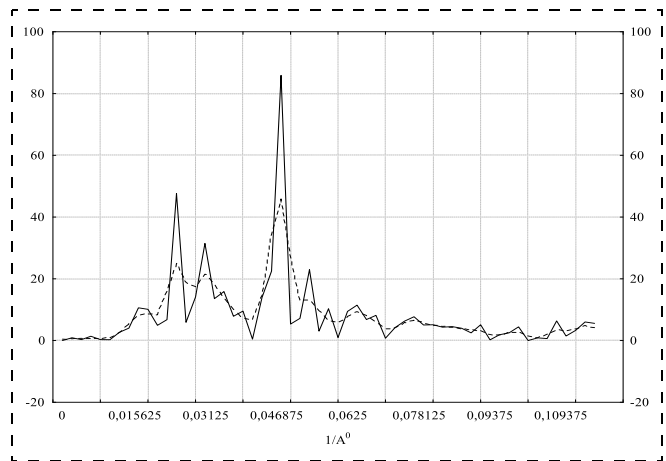


Рис. 1. Периодограмма (сплошная) и спектр сечения скана (штриховая)

Применяя методику [1, 2], построим периодограмму и спектр по программе Statistica [5] исходного сечения, тогда получим результаты, которые приведены на рис. 1.

Из графиков на рис. 1 видно, что спектр содержит несколько пиков, в областях которых выполняется поиск значимых гармоник. Сглаживание периодограммы проведено с использованием спектрального окна Хемминга.

Для удаления случайной части в предлагаемом методе согласно [1, 2], используется аппарат Фурье-преобразования. Так как исследуемая система может быть описана полигармонической функцией, применяются различные критерии случайности ряда-сечения, а также широко распространенные классические методы анализа и обработки рядов в качестве критериев регулярной части ряда. Такое комплексное использование критериев различного характера, как считают авторы [1, 2], обеспечивает наиболее точное решение поставленной задачи. В качестве критериев случайностей остатка ряда используются основные статистические критерии [6]: автокорреляционная функция (АКФ); критерий Дарбина—Уотсона; коэффициент корреляции Пирсона; число поворотных точек. В качестве критериев регулярной части используются методы классической декомпозиции, экспоненциального сглаживания и фильтра Ф4253 (4253Н). Наличие/отсутствие линейного тренда определяется критериями Крамера—Уэлча и Стьюдента. И наконец, невязка совместно с другими используется для обеспечения адекватности модели — как основного требования к любой модели.

По результатам спектрального анализа строят пробные модели, затем на основе разработанных

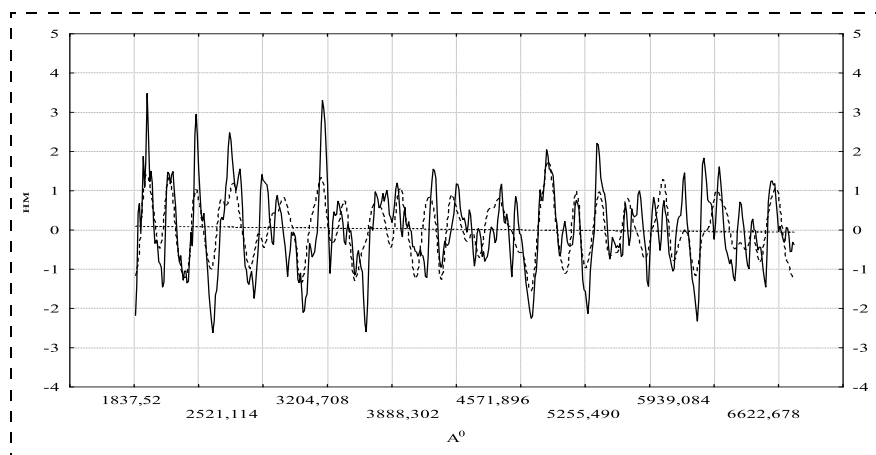


Рис. 2. Фактические (сплошная) и модельные (штриховая) значения сечения скана

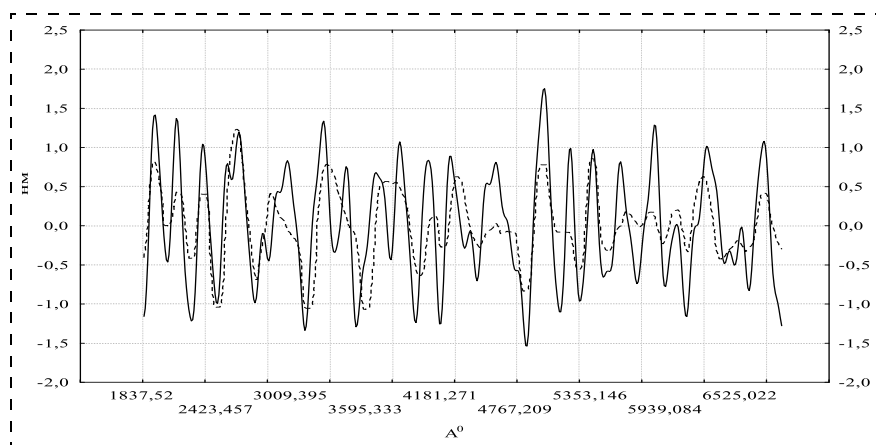


Рис. 3. Сравнение графиков различных фильтров: фильтр Винера (сплошная), комбинация фильтра Винера и медианной фильтрации (штриховая)

программ [1, 2] из числа пробных выделяют адекватную, используя приведенные выше основные критерии.

На основе такого анализа проведены расчеты и получены результаты сканирования поверхности углерода. На рис. 2 приведены графики сечений исходного скана и адекватной модели поверхности углерода.

Коэффициенты корреляции различных фильтров с адекватной моделью сечения скана

№ варианта	Пробные фильтры	Коэф. корр. Пирсона
1	Фильтр медианный — 7	0,710032
2	Фильтр медианный — 11	0,942456
3	Фильтр Винера (11 × 11)	0,9635443
4	Фильтр Винера (7 × 7)	0,910847
7	Фильтр Винера (11 × 11) и медианный — 11	0,643814

Из графиков, приведенных на рис. 2, видно, что кривая модели достаточно хорошо согласуется с фактическими значениями сечения скана и свидетельствует, что построенная модель является адекватной.

Затем проводится подбор оптимального фильтра. При этом сначала начинаем с малых параметров, например фильтра Винера и медианной фильтрации (слабое сглаживание, удаление очень высоких частот), затем берем большие значения (слишком сглаженные), а потом постепенно подбираем средние между ними (см. таблицу). Таким образом находим первое грубое приближение, постепенно улучшая его (по аналогии: грубый подвод зонда, затем точный).

Из данных таблицы следует, что фильтры достаточно хорошо коррелируют, но не все, хуже всего комбинация фильтра Винера (с уровнем шума 0,01, с параметрами (11×11)) с медианной фильтрацией (с параметром 11), как имеющая слишком сглаженные значения.

Видно, что наиболее близко подходит вариант 3 (строка 3)

фильтр Винера с параметрами (11×11). Тогда получим, что с вероятностью, близкой к 96 %, предлагаемый математико-статистический метод позволяет наиболее адекватно и однозначно выбрать оптимальный фильтр для обработки результатов сканирования поверхности образца.

На рис. 3 приведены в сравнении соответствующие графики.

Как это видно из рис. 3, комбинация указанных фильтров дает слишком сглаженные значения.

Следует отметить, что медианная фильтрация и фильтр Винера дают практически одинаковые результаты только при малых параметрах, а при больших параметрах получаются существенно различные результаты.

Отметим также, что точность полученных результатов можно увеличить, повышая корреляцию, уменьшая невязку и включая дополнительные фильтры.

Список литературы

1. Шугунов Л. Ж. Модели анализа температуры воздуха и количества выпадающих осадков в различных зонах Ставропольского края // Естественные и технические науки. 2008. № 4 (36). С. 212—214.
2. Шугунов Т. Л., Шугунов Л. Ж., Хаупшева М. Х. Моделирование природных процессов и анализ наноструктур тонких пленок. Нальчик: Изд-во М. и В. Котляровых, 2017. 252 с.
3. Шугунов Л. Ж., Шугунов Т. Л., Яминский И. В. Обработка результатов исследования поверхности ска-

нирующим зондовым микроскопом ФемтоСкан Онлайн // Нано- и микросистемная техника. 2020. Т. 22, № 2. С. 63—68.

4. Яминский И., Филонов А., Синицына О., Мешков Г. Программное обеспечение "ФемтоСкан Онлайн" // Наноиндустрия. 2016. № 2 (64). С. 42—46.

5. Боровиков В. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. 2-е изд. (+CD). СПб.: Питер, 2003. 688 с.

6. Кендэл М. Временные ряды. М.: Финансы и статистика, 1981. 200 с.

L. Zh. Shugunov, D. Sc., "Ready Solutions" LLC, Baksanskoye Shosse, Leading Researcher, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, lion.shugunov@mail.ru,

T. L. Shugunov, Ph. D., State Research Institution "Analytical Center", Moscow, tshugunov@yandex.ru,

I. V. Yaminsky, D. Sc., Professor, Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Department of Chemistry, yaminsky@nanoscopy.ru

Corresponding author:

Shugunov Lion Zh., D. Sc. Leading Researcher, "Ready Solutions" LLC, Chegem, Russian Federation, lion.shugunov@mail.ru

On the Method of Processing the Results of the Surface Scanning Probe Microscope FemtoScan Online

Received on January 20, 2020

Accepted on February 10, 2020

The results of the study of scans using the scanning probe microscope FemtoScan Online in AFM mode are presented. It is shown that the existing methods of processing scans do not allow for unambiguous processing, and hence the interpretation of the results. In this regard, the previously developed mathematical and statistical method of processing various random processes, including the results of scanning on SPM, is applied to The FemtoScan Online microscope. On the basis of the constructed model the choice of the optimal filter for processing of the received results of scanning is carried out.

Keywords: scanning probe microscope, FemtoScan Online, model, interpretation

For citation:

Shugunov L. Zh., Shugunov T. L., Yaminsky I. V. On the Method of Processing the Results of the Surface Scanning Probe Microscope FemtoScan Online, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 190—193.

DOI: 10.17587/nmst.22.190-193

References

1. **Shugunov L. Zh.** Models for analyzing air temperature and the amount of precipitation in various zones of the Stavropol territory. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2008, no. 4 (36), pp. 212—214 (in Russian).
2. **Shugunov T. L., Shugunov L. Zh., Housewa M. H.** Modeling of natural processes and analysis of nanostructures of thin films, Nalchik, Izd-vo M. i V. Kotlyarovykh. 2017. 252 p. (in Russian).
3. **Shugunov L. Zh., Shugunov T. L., Yaminsky I. V.** Processing of the Results of the Study of the Surface Scan-

ning Probe Microscope Femtoscan Online, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 2, pp. 63—68 (in Russian).

4. **Yaminsky I., Filonov A., Sinitsyna O., Meshkov G.** Software "FemtoScan Online", *Nanoindustriya*, 2016, no. 2 (64), pp. 42—46 (in Russian).

5. **Borovikov V.** STATISTICA. The art of data analysis on a computer: for professionals 2nd ed. (+CD). SPb., Piter, 2003, 688 p. (in Russian).

6. **Kendel M.** Time series. Moscow, Finansy i statistika, 1981, 200 p. (in Russian).

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

УДК 669.015.5

DOI: 10.17587/nmst.22.194-200

Н. А. Кульчицкий^{1,2}, д-р техн. наук, проф., зам. нач. управления,
А. В. Наумов³, инженер-аналитик, **В. В. Старцев**³, гл. конструктор

¹ Государственный научный центр РФ, АО "Научно-производственное объединение "Орион", Россия, 111538, Москва, e-mail: n.kulchitsky@gmail.com,

² МИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Россия, 119454, Москва,

³ АО "Оптико-механическое конструкторское бюро Астрон", Россия, 140080, Лыткарино, Московская обл.

НАНОФОТОНИКА — НОВЫЙ ДВИГАТЕЛЬ РЫНКА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Поступила в редакцию 03.02.2020

Продолжен предпринятый в работе [1] анализ современного состояния рынка GaAs и приборов на его основе. До недавних пор одним из наиболее быстрорастущих сегментов рынка применений этого материала были высокочастотные интегральные схемы на GaAs для мобильной телефонии. Однако парадигма развития рынка GaAs меняется. Новым двигателем развития мирового рынка арсенида галлия становится фотоника.

Ключевые слова: арсенид галлия, рынок, цены, спрос, потребление, сырьевые резервы

Введение

Настоящая работа является продолжением работы [1] и ставит задачей анализ тенденций развития рынка монокристаллического GaAs и приборов на его основе. Мировой рынок арсенида галлия продолжает развиваться, составляя в 2019 г. 260 млн \$. Предполагается, что он продемонстрирует ежегодный темп роста 4,5 % и достигнет 330 млн \$ в 2024 г. На данный момент российский рынок материалов (GaAs и др.) по-прежнему имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного на мировом уровне отечественного производителя. Существует понимание, что для создания материалов современной электронной компонентной базы в России необходимо развивать производства особо чистых соединений, учитывая особенности развития мирового рынка, в первую очередь необходимо развивать технологии

ВНК-производства монокристаллов и *epi-ready* пластин GaAs.

Арсенид галлия (GaAs) — новые перспективы

GaAs появился и развивался как основной материал СВЧ-электроники. Как отмечалось в работе [1], в середине 60-х гг. XX века в США и в СССР начались исследования свойств GaAs, которые завершились разработкой интегральных схем (ИС) высокого быстродействия, используемых в "интеллектуальных" системах управления огнем и в суперкомпьютерах. С промышленным освоением процессов обработки пластин GaAs диаметром 150 мм существенно снизилась стоимость СВЧ-транзисторов. Это обеспечило их широкое распространение во все сектора применения, от мобильных телефонов и базовых станций до радаров и систем связи миллиметрового диапазона. GaAs также широко используют в оптоэлектронике — на основе арсенида галлия

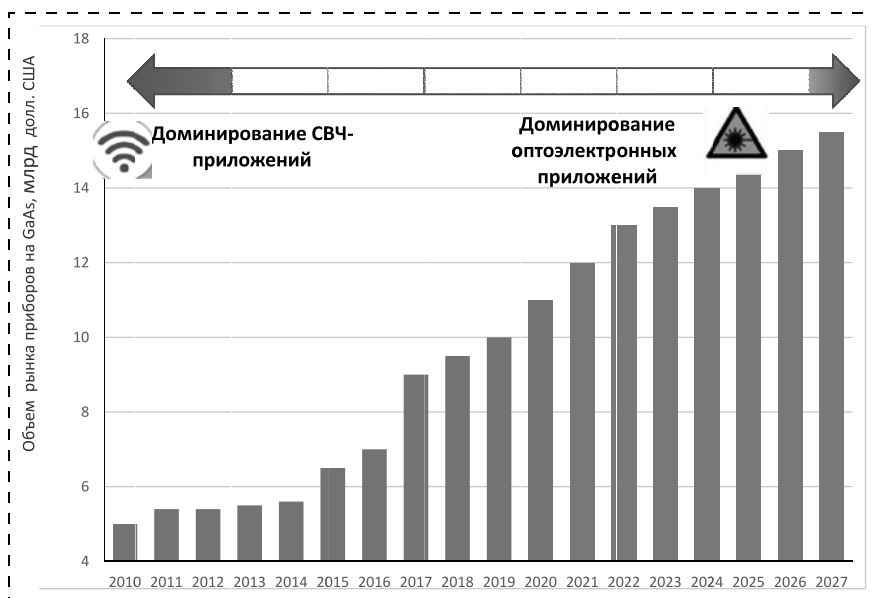


Рис. 1. Развитие и прогноз рынка приборов на GaAs, млрд \$ [3]

изготавливают светодиоды (СД). Однако, похоже, вектор развития GaAs окончательно меняется: от СВЧ-электроники к фотонике. Рубежом можно считать 2017 год — с момента появления в смартфонах iPhone X функции 3D-сканирования с использованием лазерных диодов с вертикальным излучающим резонатором (VCSEL) на базе GaAs. Немаловажным также является появление рынка матричных фотоприемных устройств "смотрящего типа" на квантовых ямах на базе GaAs (табл. 1).

Мировой рынок приборов арсенида галлия продолжает развиваться, составляя в 2019 г. 10 млрд \$, он демонстрирует ежегодный рост, и превысит 15 млрд \$ в 2027 г. (рис. 1).

Способы получения монокристаллов GaAs

Как отмечалось в работе [1], промышленные монокристаллы GaAs можно разделить на две большие группы.

1. Полуизолирующий (ПИ) GaAs с высоким удельным сопротивлением/собственной проводимостью ($10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Используется при изготовлении высокочастотных ИС и дискретных микроэлектронных приборов.

2. Легированный (ПП) GaAs *n*-типа проводимости с низкой плотностью дислокаций. Монокристаллы сильнолегированного ($10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$) GaAs, помимо высокой проводимости должны иметь достаточно совершенную

кристаллическую структуру. Они используются в оптоэлектронике для изготовления инжекционных лазеров, свето- и фотодиодов, фотокатодов, а также являются материалом для генераторов СВЧ-колебаний.

По-прежнему в промышленном производстве монокристаллов GaAs используют три метода выращивания: метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоев борного ангидрида (Liquid Encapsulated Czochralski — LEC); метод горизонтальной направленной кристаллизации в вариантах "по Бриджмену" (Horizontal Bridgman — HB) или "кристаллизации в движущемся градиенте температуры" (Horizontal Gradient Freeze — HGF); метод вертикальной направ-

Основные типы приборов на основе GaAs

Таблица 1

Приборы	Структура	Назначение	Тип технологии получения GaAs-подложки
Светодиоды (СД) видимого диапазона, в том числе микроСД	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на подложке GaAs	СД стандартной яркости — для индикаторов, цифровых дисплеев и ИК излучателей; СД повышенной яркости — для подсветок, иллюминации, сигнальных устройств, указателей, автомобильных огней и пр.	ВНК
Лазерные диоды, в том числе VCSEL, EEL, ИК, УФ и др.	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP и др. на подложке GaAs	Для устройств записи и считывания CD и DVD-дисков, в телекоммуникационных устройствах, ВОЛС, медицине, принтерах, для накачки твердотельных лазеров, оптическая локация LiDAR	ВНК
Солнечные батареи	Эпитаксиальные слои легированного GaInAs или AlGaInP на Ge	Для бортовых источников питания космических аппаратов; рынок наземных батарей такого типа растет	ВНК, LEC
Аналоговые и цифровые интегральные схемы	Эпитаксиальные слои GaInP, GaInAs, AlGaInP и др. на подложке GaAs	Высокоскоростные логические блоки, коммуникационные блоки для телекоммуникационных систем; усилители мощности для мобильных телефонов	LEC
ИК матричные фотоприемные устройства "смотрящего" типа	Структуры с квантовыми ямами, GaInAs и др. на подложке GaAs	Инфракрасные и тепловизионные приборы ночного видения	ВНК

ленной кристаллизации (ВНК) в тех же двух вариантах (Vertical Bridgman — VB и Vertical Gradient Freeze — VGF).

Важнейшей особенностью метода ЛЕС является то, что выращивание монокристалла осуществляется при достаточно больших осевых и радиальных градиентах температуры вблизи фронта кристаллизации, т. е. в области максимальной пластичности материала. Следствием роста кристалла при высоких градиентах температуры в технологии ЛЕС является высокая плотность дислокаций. Типичные значения N_D в нелегированных монокристаллах составляют до $(1...2) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ при диаметрах слитка 100...200 мм. Материал ЛЕС обладает более однородным распределением удельного сопротивления по площади пластины.

Материал, полученный методом ВНК (см. табл. 1), имеет более низкую плотность дислокаций. В отличие от СВЧ-приборов присутствие дислокаций в активных областях светоизлучающих структур нежелательно, поскольку приводит к быстрой деградации характеристик прибора. Соответственно, требование низкой плотности дислокаций (N_D) является основным требованием к сильнолегированному материалу, используемому в качестве подложки. На практике сложилась следующая градация: в производстве светодиодов используют кристаллы с $N_D < 5 \cdot 10^3...1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, а в производстве лазеров — с $N_D < 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$.

Особенностью производства оптоэлектронных приборов в сравнении с производством СВЧ ИС является то, что преобладающая часть себестоимости прибора приходится на операции, выполняемые после разделения структуры на отдельные чипы. Соответственно, в производстве оптоэлектронных приборов не столь актуально наращивание площади пластин. Вследствие этого в мировом производстве светодиодов и лазеров до сих пор в больших объемах используют пластины диаметром до 100 мм, несмотря на то что промышленностью освоено производство монокристаллов с низкой плотностью дислокаций диаметром 200 мм.

И ЛЕС-методом, и ВНК-методом можно выращивать как ПП GaAs, так и ПИ GaAs-крис-

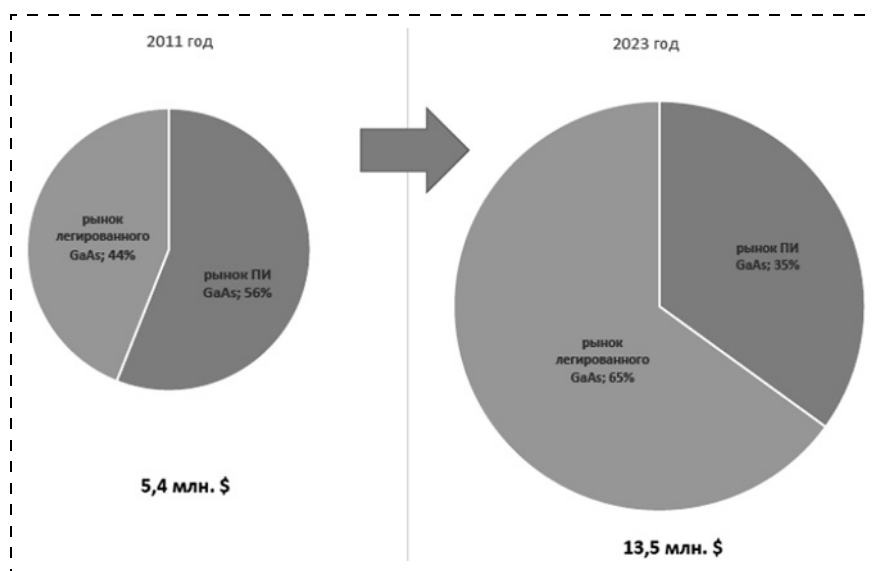


Рис. 2. Динамика развития ПИ- и ПП-секторов рынка GaAs [4]

таллы. Важно отметить, что монокристаллы, выращенные методом ВНК, имеют более высокую себестоимость, чем выращенные методом ЛЕС. Это обусловлено в 4—5 раз меньшей скоростью кристаллизации и исключением операции повторного затравления. Сравнивая совокупность характеристик, присущих различным методам выращивания, можно видеть, что для большинства СВЧ-применений предпочтительно (по крайней мере экономически) использование ЛЕС-GaAs, в то время как для изготовления СД, а также для всех оптоэлектронных применений использование GaAs, полученного методом ВНК, безальтернативно (табл. 1). Поэтому оба метода присутствуют на рынке, но с существенным преобладанием ВНК. Если в 2011 г. на рынке преобладал ЛЕС-GaAs, то в 2016 г. материал, полученный VGF-методом, составлял 62,93 %, в то время как ЛЕС-материал составлял 26,97 %. В дальнейшем эта тенденция продолжится (рис. 2).

Эпитаксия арсенида галлия

Приборы на основе GaAs получают методом эпитаксии металлоорганических соединений из газовой фазы (МОСVD-эпитаксии), либо методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложку GaAs. Всего в мире сегодня работают более 2500 реакторов для производства светодиодных структур общей стоимостью более 1 млрд \$. Для обеспечения их работы используется свыше 100 т галлия и мышьяка в год в виде соединений высокой чистоты. К 2025 г., как ожидается, число реакторов вырастет более чем в 6 раз, дви-

жимое преимущественно ростом лазерных СД и микроСД. Оба метода обеспечивают получение структур с заданными профилями легирования в широком диапазоне концентрации легирующих примесей ($10^{15} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для структур с проводимостью n -типа и $10^{16} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для структур с проводимостью p -типа), а также позволяют получать трех- и четырехкомпонентные твердые растворы соединений A_3B_5 с точностью контроля состава на уровне 1 %. Однако резкость профилей изменения состава и легирования для структур, выращенных методом МЛЭ, несколько лучше, чем для структур, выращенных методом МОСVD, и при оптимальных условиях составляет значение в 1—2 периода кристаллической решетки. В то же время технология МОСVD обеспечивает более высокие скорости роста слоев (до $5 \dots 10 \text{ мкм/ч}$) по сравнению с технологией МЛЭ (типичные скорости около 1 мкм/ч), а также она свободна от проблемы постепенного опустошения источников металлов, характерной для технологии МЛЭ. Промышленный синтез лазерных гетероструктур методами МЛЭ и МОСVD в условиях промышленного производства осуществляется на многоподложечных установках, обеспечивающих высокую однородность параметров по площади структуры (не хуже 1—2 % на шести пластинах диаметром 76,2 мм), высокую воспроизводимость параметров структуры от процесса к процессу, низкую плотность дефектов. Последние достижения эпитаксиальных технологий позволяют создавать как резкие, так и плавные гетеропереходы с высокой воспроизводимостью параметров.

Новые оптоэлектронные применения GaAs

Лазерные диоды (VCSEL и др.). Смартфон iPhoneX корпорации Apple стал первым потребительским прибором, в котором стали применять технологию распознавания лиц: ИК-СД сканирует лицо пользователя и строит 3D-модель. В iPhoneX 150-мм GaAs-подложки используются для изготовления VCSEL- и фотодетекторов, применяемых при распознавании лиц. Учитывая потенциальное внедрение этой технологии платформами Android, аналитики ожидают, что этот сегмент рынка пластин GaAs для VCSEL будет увеличиваться на 58 % ежегодно в период до 2023 г. (рис. 3, см. вторую сторону обложки).

Технология получения и обработки информации об удаленных объектах с помощью активных оптических систем (LiDAR-Light Identifica-

tion Detection and Ranging — обнаружение, идентификация и определение дальности с помощью света) — ключевая технология, позволяющая создать 3D-карту окрестностей для автономных транспортных средств и широких областей применения робототехники. В этом новом приложении используются высокомошные и крупногабаритные лазерные устройства на основе GaAs с "краевым излучением" (EEL), которые, как ожидается, дадут большой импульс роста для рынка "фотонных" пластин GaAs.

Ожидается, что сектор инфракрасных светодиодов на подложках GaAs будет демонстрировать быстрый рост. Инфракрасные светодиоды на основе GaAs, используемые в медицинских датчиках артериального давления и сахара в крови, а также датчики для распознавания жестов в смартфонах и автомобилях, также являются заметными сегментами растущего рынка.

В дальнейшем при анализе сфер применения GaAs для определенности будем выделять традиционные СД видимого диапазона в отдельную категорию, а VCSEL, EEL, ИК и другие СД мы будем относить к категории "оптоэлектроника".

Тепловизионные приборы с фотоприемными устройствами на квантовых ямах. Растущий спрос на ИК системы, связанный как с военными, так и с гражданскими применениями, вызовет рост мирового рынка тепловых камер в ближайшие годы. Рынок тепловых камер для военных и охранных применений, как предсказывают аналитики, превысит 2,4 млрд долл. США к 2023 г., вследствие возрастающих проблем безопасности. Значительное расширение областей применения ИК систем коротковолнового ИК диапазона спектра ($0,9 \dots 1,7 \text{ мкм}$) привело к появлению охлаждаемых МФПУ на основе квантовых ям (QWIP) (рис. 4).

В табл. 2 представлены ИК модули некоторых зарубежных и отечественных производителей с охлаждаемыми ФПУ на квантовых ямах на GaAs.

Прогноз развития GaAs после 2017 года

Для всего рынка СД на GaAs аналитики прогнозируют 21 % ежегодного прироста, что даст более половины объема пластин GaAs к 2023 г. Если использовать финансовые термины, говоря о рынке пластин GaAs, то ожидается, что рынок, составляющий в 2019 г. 260 млн \$, продемонстрирует ежегодный темп роста в ближайшие 5 лет 4,5 %, и достигнет 330 млн \$ в 2024 г. Динамика роста рынка в натуральных единицах

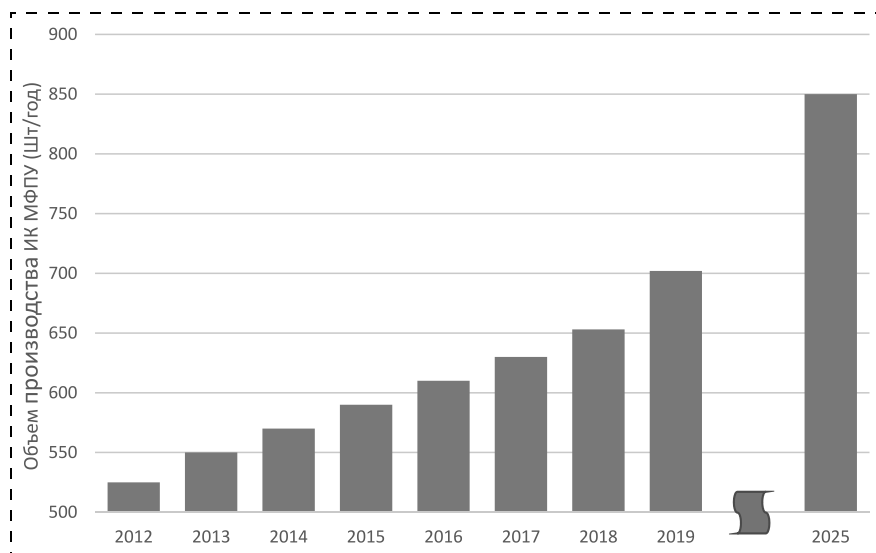


Рис. 4. Развитие рынка ИК МФПУ на квантовых ямах в структурах GaAs и прогноз, шт/год [5]

(млн шт.) приведена на рис. 5 (см. вторую сторону обложки).

Производители GaAs в мире и в России и существующие бизнес-модели

Основными производителями изделий (слитков, пластин и эпитаксиальных слоев) GaAs являются компании Freiberger Compound Materials, AXT, Sumitomo Electric, China Crystal Technologies, Shenzhou Crystal Technology, Tianjin Jingming Electronic Materials, DOWA Electronics Materials, II—VI Incorporated, IQE Corporation и Wafer Technology. В области поставок объемных кристаллов GaAs лидируют компании Sumitomo Electric, Freiberger Composite Materials и AXT с общей долей рынка около 95 %.

До недавнего времени в России сохранялось несколько небольших производителей монокристаллов арсенида галлия различной формы собственности, которые в совокупности могли удовлетворять большую часть отечественных потребностей в этом материале. Однако в 2007 г. было ликвидировано производство монокристаллов в ЗАО "Элма-Малахит" (Зеленоград), производившем по технологии LEC монокристаллы нелегированного полуизолирующего и легированного GaAs диаметром до 3 дюймов ($3 \cdot 25,4$ мм) включительно. В 2008 г. аналогично завершилась история ОАО "НИИ материалов электронной техники" (г. Калуга), выпускавшего по технологии LEC монокристаллы легированного GaAs, и ООО "Гирмет" (г. Москва), производившего монокристаллы по технологии ВНК. В настоящее время монокристаллы арсенида галлия изготавливают в АО "Гиредмет" (Москва, предприятие Росатома) методом LEC и в ООО "Лассард" (г. Обнинск) методом ВНК. В настоящее время АО "Гиредмет" и ООО "Лассард" осуществляют инвестиционные проекты, направленные на развитие технологии GaAs. Также в 2019 г. запущено производство гетероструктур на основе арсенида галлия. АО "Экран-оптические системы", опираясь на разработки Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова (ИФП) СО РАН, ввело в эксплу-

Таблица 2

ИК модули некоторых производителей с охлаждаемыми ФПУ на квантовых ямах на GaAs

Внешний вид узла ФПУ + микрохолодильник				
Марка ФПУ	IRnova320ER-LW IDCA	IRnova640 integral cooler DDCA	IRnova640-ER split cooler DDCA	АСТРОН-640КЯ20А89
Формат матрицы ФЧЭ	320 × 256	640 × 480	640 × 512	640 × 512
Шаг матрицы, мкм	30	25	25	20
Спектральный диапазон, мкм	7,5—9	7,5—9	7,5—9	8,3—8,7
Максимум спектральной чувствительности, мкм	8,6	8,6	8,6	8,7
Временная NETD, мК	25	35	30	30
Кадровая частота, Гц	60	30	107	50
Система охлаждения	Интегральный Стирлинг	Интегральный Стирлинг	Сплит-Стирлинг	Интегральный Стирлинг АСТРОН-МКС500

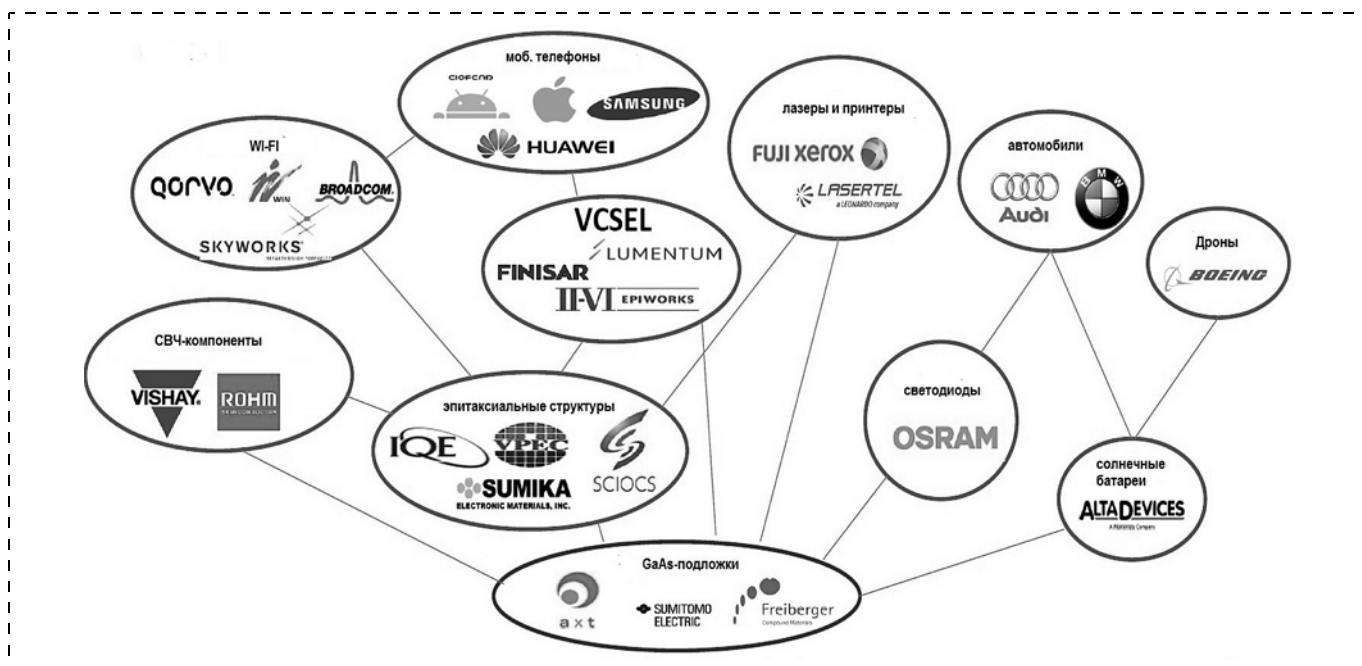


Рис. 6. Бизнес-карта производителей слитков, пластин, эпитаксиальных структур и приборов на GaAs [5, 6]

атацию установку молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [7].

Поскольку новые лазерные приложения диктуют очень высокие технические требования к пластинам GaAs, которые постоянно ужесточаются, аналитики полагают, что метод ВНК в этом секторе будет главенствующим, а упомянутые игроки сохранят свое техническое преимущество по крайней мере в течение еще 3—5 лет. Ожидается, что китайские поставщики пластин GaAs, такие как Violent Materials, которые захватили часть рынка СД от ведущих поставщиков, увеличат свою долю.

Что касается производства эпитаксиальных структур GaAs и приборов на GaAs, то там существуют различные бизнес-модели (рис. 6). Рынок СД GaAs в основном вертикально интегрирован, с хорошо зарекомендовавшими себя интегрированными производителями устройств, такими как фирмы Osram, Sanan, Epistar и Changelight. За последние несколько лет сектор эпитаксиальных структур GaAs прошел через большую консолидацию, в результате чего осталось четыре основных игрока: IQE, VPEC, Sumitomo Chemicals (включая Sumitomo Chemical Advanced Technologies и SCOCs) и IntelliEPI.

Заключение

Основным двигателем развития рынка становится фотоника. В средне- и долгосрочной перспективе мировые рынки пластин и эпитакси-

альных структур GaAs будут расти. Рынок пластин GaAs, как ожидается, достигнет 1,3 млрд \$ к 2023 г. с ежегодным темпом роста 11,5 %. На данный момент российский рынок полупроводниковых соединений для развития фотоники и электронно-компонентной базы (GaAs и др.) имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного отечественного производителя, даже при условии выполнения программ импортозамещения. В то же время существует понимание, что для создания современной электронной компонентной базы в России необходимо развивать производства исходных материалов [7]. Представляется также, что, если говорить о развитии GaAs в России, в первую очередь необходимо развивать технологии ВНК-производства монокристаллов и *epi-ready* пластин GaAs.

Список литературы

1. Кульчицкий Н. А., Маянов Е. П., Наумов А. В. Арсенид галлия и приборы нано-микро- и оптоэлектроники на его основе // Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19. № 4. С. 207—212. DOI: 10.17587/nmst.19.207-214
2. Марков А. В. Монокристаллы полупроводниковых соединений III—V: современное производство и перспективы его развития // Изв. вузов. Физика. 2003. № 6. С. 5—11.
3. GaAs wafer market growing at 15 % CAGR to 2023, driven by photonics applications growing at 37 % //

www.semiconductor-today.com/news_items/2018/jul/yole_240718.shtml

4. **GaAs Wafer & Epiwafer Market: RF, Photonics, LED и PV приложения.** URL: <https://www.i-micronews.com/products/gaas-wafer-and-epiwafer-market-rf-photonics-led-and-pv-applications/?cn-reloaded=1>

5. **GaAs Market Overview.** URL: <https://anysilicon.com/gaas-market-overview-apple-changing-future/>

6. **Apple Is Changing GaAs Future.** URL: https://compoundsemiconductor.net/article/104852/Apple_Is_Changing_GaAs_Future

7. **"Экран-оптические системы" запустил первое в России промпроизводство наногетероструктур на основе арсенида галлия.** URL: <http://www.sib-science.info/ru/institutes/v-novosibirske-zapuscheno-proizvodstvo-02102019>

N. A. Kulchitsky^{1,2}, D. Sc., Deputy Head of Department, Professor, **A. V. Naumov³**, Engineer, **V. V. Startsev³**, Chief Designer,

¹ Orion R & P Association, JSC, Moscow, 11538, Russia,

² MIREA — Russian Technological University (RTU MIREA), Moscow, 119454, Russia,

³ Experimental Design Bureau "ASTROHN", JSC, Lytkarino, Moscow Region, 140080, Russia

Corresponding author:

Kulchitsky N. A., D. Sc., Professor, Deputy Head of Department, Orion R & P Association, JSC, Moscow, 11538, Russia, n.kulchitsky@gmail.com

Nano-Photonic is a New Driver of Gallium Arsenide Market

Received on February 03, 2020

Accepted on February 10, 2020

The analysis of the current state of the GaAs-market and GaAs-devices has been continued [1]. Until recently, high frequency integrated circuits (ICs) on mobile telephony GaAs was one of the fastest growing market segments for applications of this material. However, the paradigm of GaAs-market development is changing. Photonics is becoming the new engine of development of the world market for gallium arsenide. The world market of gallium arsenide continues to develop — amounting to \$ 2019 million in 2019, it will demonstrate the annual growth rate of 4.5 %, and will reach \$ 330 million in 2024. It is noted that at the moment the Russian market of such materials (GaAs, etc.) still has a small volume and in the short term will not reach the level necessary for the emergence of a world-competitive domestic producer. It is understood that in order to create materials of the modern electronic component base in Russia it is necessary to develop the production of particularly pure compounds, taking into account the peculiarities of the development of the world market, first of all it is necessary to develop the technologies of GaAs production of single crystals and epi-ready plates.

Keywords: gallium arsenide, market, prices, consumption, demand, raw material reserves

For citation:

Kulchitsky N. A., Naumov A. V., Startsev V. V. Nano-Photonic is a New Driver of Gallium Arsenide Market, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 194—200.

DOI: 10.17587/nmst.22.194-200

References

1. **Kulchitskiy N. A., Mayanov E. P., Naumov A. V.** Gallium Arsenide: the Basic Material of Microwave, Electronics, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 207—214. DOI: 10.17587/nmst.19.207-214

2. **Markov A. V.** Monokristally poluprovodnikovyyh soedineniy III—V: sovremennoe proizvodstvo i perspektivy ego razvitiya, *IZV Vuzov, Fizika*, 2003, no. 6, pp. 5—11 (in Russian).

3. **GaAs wafer market growing at 15 % CAGR to 2023, driven by photonics applications growing at 37 %** // www.semiconductor-today.com/news_items/2018/jul/yole_240718.shtml (date of access 04.02.2020).

4. **GaAs Wafer & Epiwafer Market: RF, Photonics, LED и PV** // <https://www.i-micronews.com/products/gaas-wafer-and-epiwafer-market-rf-photonics-led-and-pv-applications/?cn-reloaded=1> (date of access 04.02.2020).

5. **GaAs Market Overview** <https://anysilicon.com/gaas-market-overview-apple-changing-future/> Apple Is Changing GaAs Future // https://compoundsemiconductor.net/article/104852/Apple_Is_Changing_GaAs_Future (date of access 04.02.2020).

6. **"Screen-optical systems" launched the first industrial production of nanoheterostructures based on gallium arsenide in Russia** // <http://www.sib-science.info/ru/institutes/v-novosibirske-zapuscheno-proizvodstvo-02102019> (date of access 04.02.2020).

А. Н. Алёшин, д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник, a.n.aleshin@mail.ru,
О. А. Рубан, науч. сотрудник, mux.05@mail.ru,
Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники им. В. Г. Мокерова
Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН), Москва

РОЛЬ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КАНАЛОВ В ЯЧЕЙКАХ С РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТЬЮ

Поступила в редакцию 13.01.2020

Дано описание физико-химических процессов: реакций окисления и восстановления, генерации кислородных вакансий, дрейфа заряженных кислородных вакансий в электрическом поле и термодиффузии вакансий, лежащих в основе формирования наноразмерных каналов проводимости в ячейках резистивной памяти — мемристорах, — основанных на оксидах переходных металлов. Описана принципиальная разница в поведении токопроводящего канала в пределах одного рабочего цикла мемристора для биполярного и униполярного режимов переключения. Выявлены общие закономерности диффузионного транспорта, контролирующего эволюцию каналов проводимости различной природы. Показано, что управление рабочим циклом биполярного мемристора может осуществляться как за счет изменения длины токопроводящего канала, так и за счет изменения его формы.

Ключевые слова: ячейка резистивной памяти, мемристор, диффузия, кислородная вакансия, электроперенос, электромиграция, биполярный режим, униполярный режим

Введение

Современные компьютеры — архитектура фон Неймана (магистрально-модульный принцип построения), — на основе которой построены компьютеры, достигли пика своего развития и во многом устарели. Закон Мура о ежегодном удвоении мощностей транзисторного компьютера скоро прекратит работать — существуют пределы увеличения числа транзисторов на микросхеме. Выход в сложившейся ситуации лежит в области применения новых технологий, далеких от описанных выше принципов и законов. В конце XX и начале XXI века началась активная разработка новых компьютерных технологий, таких как квантовые компьютеры [1] и нейроморфные системы [2].

Широко известно, что нейроморфная система имитирует работу мозга. Эта система "запо-

минает" новую информацию, изменяя проводимость тех или иных синапсов (контактов между искусственными нейронами). Это и есть способ хранения данных в нейронной сети. Объектом, с помощью которого можно создать нейроморфную систему, является мемристор [3]. Мемристор можно определить как элемент электрической цепи, сопротивление которого некоторым образом зависит от прошедшего через него заряда. После отключения напряжения в цепи мемристор не изменяет свое состояние, т. е. "запоминает" последнее значение сопротивления. Отсюда и его название (memristor — memory resistor, резистор с памятью). У мемристора имеется два состояния: низкоомное (*low resistance state* — LRS) и высокоомное (*high resistance state* — HRS). Переключение из состояния LRS в состояние HRS называют "SET switching" или просто SET, пос-

кольку, как правило, это состояние считается логической единицей, а переключение из состояния HRS в состояние LRS, как правило, называют "RESET switching" или просто RESET. Такое переключение переводит мемристор в состояние логического нуля.

Мемристор представляет собой функциональное устройство с двумя электродами, на которые подается постоянное напряжение различного знака (другим вариантом является схема с заземлением одного из электродов), а в качестве рабочего тела используют твердый электролит (более точно электролитическую ячейку) [4–6] или оксиды переходных металлов [7–13]. В случае использования в качестве рабочего тела мемристора оксидов переходных металлов — Ti, Ta, Hf, Ni — толщина рабочего тела мемристора составляет 10...50 нм. Описанный выше принцип переключения режима работы мемристора реализуется за счет образования в рабочем теле мемристора токопроводящих каналов (или нитей), представляющих собой области повышенной проводимости толщиной 10...20 нм. Экспериментальные доказательства образования токопроводящих каналов в оксидах металлов, полученные в результате структурных исследований, выполненных методом просвечивающей электронной микроскопии, приведены в работе [14].

Для работы мемристора характерна вольт-амперная характеристика (ВАХ) гистерезисного типа, т. е. восходящая ветвь ВАХ не соответствует нисходящей ветви ВАХ. Подобные ВАХ (более точно кривые переключения режима работы мемристора) наблюдаются как при переключении полярности напряжения (биполярный режим работы мемристора), так и в пределах изменения напряжения одного знака (униполярный режим работы мемристора). Принципиальная схема устройства мемристора на основе оксида переходного металла дана на рис. 1.

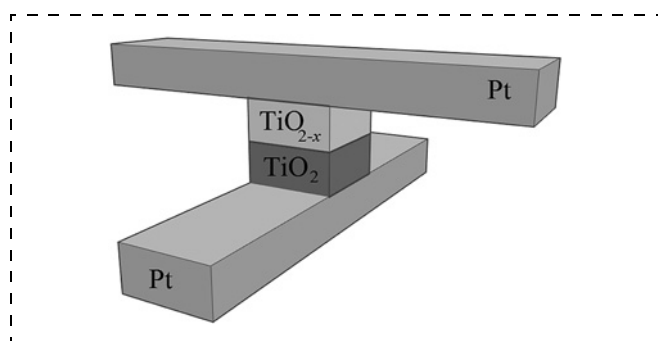


Рис. 1. Схема одного из первых мемристоров, созданных на основе оксида титана TiO_2

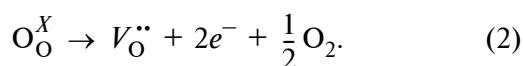
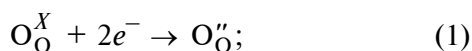
В технологическом отношении для работы мемристора на основе оксида переходных металлов необходима предварительная операция электроформовки — воздействие на мемристор электрическим полем, в результате которого в рабочем теле, представляющим собой диэлектрик, возникает так называемый мягкий пробой. В соответствии с требованиями к режиму работы мемристора электроформовка может быть как одностадийной, так и двухстадийной. Электроформовку следует рассматривать как сложный физико-химический процесс, включающий в себя окислительно-восстановительные реакции, миграцию ионов и кислородных вакансий, а также процесс тепловыделения. Перечисленные явления взаимосвязаны и, как правило, синхронизированы, что зачастую не позволяет разделить их во времени, затрудняя тем самым возможность определить вклад каждого из них в конечный результат. Результатом электроформовки является возникновение токопроводящих каналов. Электроформовка является необходимой технологической операцией для достижения состояний мемристора, обозначаемых как SET и RESET. В соответствии с требованиями к режимам переключения работы мемристора электроформовка может быть как одностадийной, так и двухстадийной.

Целью настоящего обзора является изложение физико-химических основ формирования токопроводящих каналов в мемристорах на основе оксидов переходных металлов, а также выявлению связи характера режима работы мемристора с изменением размеров и формы токопроводящего канала. Основной тип мемристора, который будет рассмотрен в данной работе, это мемристор на основе оксида титана.

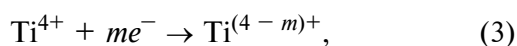
Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в рабочем теле мемристора на основе оксида титана, и их влияние на электроперенос

В мемристорах на основе оксида титана, которые в настоящее время наиболее подробно изучены, основную роль в формировании токопроводящих каналов играют кислородные вакансии. В ионных кристаллах в отличие от одноатомных веществ (например, металлов) вакансии заряжены. Причины появления электрического заряда у катионных и анионных вакансий лежат в особенностях формирования энергетических зон ионных кристаллов. При образовании решетки оксида титана у гипотетического нейт-

рального атома кислорода есть два пути: превратиться в отрицательно заряженный анион или образовать положительно заряженную вакансию (в соответствии с общим требованием понижения свободной энергии кристалла) с последующим выделением в виде газа в окружающую атмосферу. Соответствующие химические реакции в обозначениях Крегера и Винка [15] имеют следующий вид:



Таким образом, положительно заряженная кислородная вакансия является продуктом реакции, протекающей в соответствии с выражением (2). Освобождающиеся в результате этой реакции электроны могут захватывать соседние ионы титана, понижая тем самым его валентность:



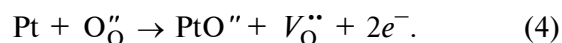
или они поступают в зону проводимости TiO_{2-x} , увеличивая тем самым популяцию свободных электронов. С увеличением x проводимость TiO_{2-x} растет [16–18]. Когда x становится величиной достаточно большой, то на основе твердого раствора оксида титана с дефицитом анионов кислорода может произойти фазовый переход с образованием упорядоченной кислородосодержащей фазы Магнели Ti_4O_7 [14, 19], которая обладает металлической проводимостью при комнатной температуре [20].

Важными конструкционными элементами мемристора на основе оксида титана являются электроды. При подборе материала электродов необходимо руководствоваться рядом соображений. Необходимо стремиться к сохранению определенного баланса между блокирующими (по отношению к ионам кислорода) свойствами материала электрода и свойствами прозрачности, т. е. способности к пропусканию ионов кислорода через электрод. Так, в случае, если для некоего материала анода его блокирующие свойства будут превалировать, то в теле анода наблюдаются повреждения в виде образования пор, каверн и т. д. [14, 21]. Вместе с тем, если анод будет обладать высокой степенью прозрачности для проникновения диффундирующих через него ионов кислорода, то такой материал не способен их аккумулировать в области рабочего тела, прилегающей к аноду, и, следовательно, в этом случае нельзя создать высокое электричес-

кое поле, необходимое для формирования канала проводимости. То есть материал, не обладающий достаточными блокирующими свойствами по отношению к проникновению ионов кислорода, несовместим с требованиями электроформовки.

Эксперименты показали, что при изготовлении мемристоров на основе оксида титана наиболее удобным материалом для изготовления электродов является платина, которая обладает оптимальным сочетанием рассматриваемых свойств [21]. Было показано, что относительно низкий коэффициент диффузии ионов кислорода в платине (Pt) по сравнению с TiO_{2-x} приводит к их аккумуляции в области интерфейса [22]. В то же время экспериментально было зафиксировано обильное газовыделение кислорода через платиновый анод при проведении электроформовки в мемристоре на основе оксида титана в вакууме [23]. Кроме того, Pt имеет по отношению к оксиду титана оптимальную высоту барьера Шоттки. Известно, что формирование токопроводящих каналов в мемристоре типа Pt/ TiO_2 /Pt происходит при пропускании тока порядка 10^7 А/см² [14]. В случае омического контакта при использовании стандартного измерительного оборудования с площадью пропускания тока порядка 10^{-4} см² (типичный размер площади мемристора) плотность тока достигает только 10^3 А/см², что недостаточно для образования каналов проводимости. Однако материалы с более высоким барьером Шоттки, чем у Pt, также непригодны для использования в качестве электродов, поскольку в этом случае катодная инжекция электронов, необходимая для функционирования мемристора, подавляется [21]. Оптимальная толщина платинового электрода составляет 100 нм.

При приложении к платиновому электроду положительного электрического потенциала (напряжение подается на верхний электрод, а нижний электрод заземляется) в области интерфейса происходит окисление платины, в котором принимают участие анионы оксида титана. Соответствующая реакция имеет следующий вид:



Продуктом этой реакции является закись платины и расположенные в теле мемристора — оксиде титана — положительно заряженные кислородные вакансии, которые будут мигрировать в направлении катода в соответствии с законами диффузии в условиях воздействия внешней дви-

жущей силы [24]. Суммарный вакансионный поток в этом случае будет описываться (при условии, что кислородные вакансии образуют в TiO_{2-x} разбавленный раствор и ведут себя как обычные заряженные частицы) выражением

$$j_v = -\frac{D_v c_v z_v \nabla \varphi}{kT} - D_v \nabla c_v, \quad (5)$$

где j_v — вакансионный поток; D_v — коэффициент диффузии вакансий; c_v и z_v — концентрация и заряд вакансий; φ — электрический потенциал; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура. Первый член в правой части выражения (5) описывает диффузионный дрейф кислородных вакансий; второй член — энтропийную составляющую диффузии в соответствии с законом Фика. При описании диффузионного дрейфа вакансий следует подчеркнуть одно обстоятельство. В ионных кристаллах дефектом, ответственным за электроперенос, являются, как правило, катионы в силу их возможности двигаться по свободным межузельным позициям [25] (рис. 2, а), причем набор способных к диффузии катионов в ионных кристаллах довольно ограничен (что в основном определяется размером катиона). Равновесные заряженные вакансии в силу законов электростатики не способны к перемещению в ближайшую узловую позицию, занимаемую ионом с зарядом того же знака, что и вакансия. Скачки же вакансий во вторую координационную сферу в соответствии с законами электростатики возможны, но маловероятны. Вследствие этого в ионных кристаллах вакансии не могут обеспечить интенсивного массопереноса (и соответственно переноса заряда) и поэтому вакансионная составляющая массопереноса невелика.

Выражение (5), описывающее диффузионный дрейф заряженных кислородных вакансий в оксиде титана, справедливо только в случае непрерывной генерации вакансий в области анода на интерфейсе Pt/TiO₂, что учитывается вторым слагаемым в правой части данного выражения. То есть в оксиде титана непрерывная генерация заряженных кислородных вакансий является необходимым условием для реализации вакансионного механизма диффузионного дрейфа под действием электрического поля. Генерация кислородных вакансий дает дополнительный стимул для реализации электропереноса по вакансионному механизму, поскольку в этом случае вероятность скачков вакансии во вторую координа-

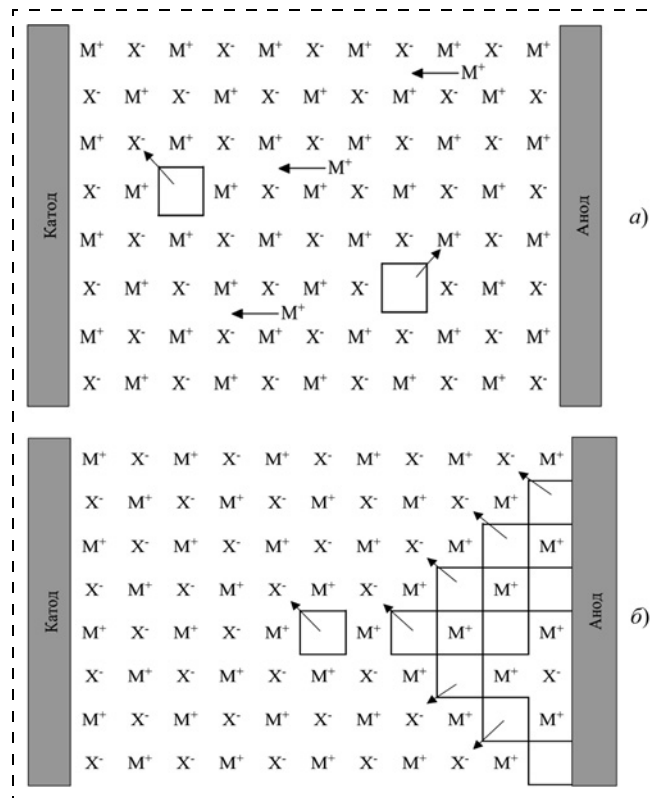
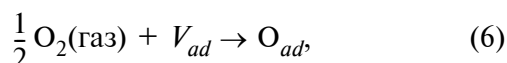


Рис. 2. Схематическое представление возможных путей диффузии в ионном кристалле (а) и в оксиде титана в условиях генерации кислородных вакансий в прианодной области (б). Стрелками обозначены возможные пути миграции катионов (занимающих межузельные позиции), а также катионных и анионных вакансий

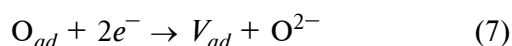
ционную сферу возрастает. Данное положение иллюстрирует рис. 2, б. Генерируемые вакансии являются неравновесными, что принципиально отличает диффузионный массоперенос в оксиде титана от стандартного случая.

Кроме способности к окислению, платина обладает также способностью проявлять свойства катализатора, разлагая в силу хемосорбции молекулы адсорбированного на ее поверхности газа. Так, например, двухатомные молекулы атмосферного кислорода разлагаются на поверхности платины в одноатомный газ [26]. Каталитические способности платины приводят к вторичному окислению оксида титана, т. е. к процессу замещения образованных в результате протекания реакции (4) кислородных вакансий ионами кислорода, резервуаром для которых является окружающая среда. Протекание подобного процесса в области анода (или в области заземленного электрода в случае приложения к верхнему электроду отрицательного напряжения) прерывает поток кислородных вакансий. Согласно [27] хемосорбция (т. е. процесс

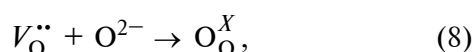
поглощения атомов газа поверхностью твердого тела благодаря химическому взаимодействию) молекул кислорода, находящихся в воздухе, протекает в соответствии со следующей реакцией:



где V_{ad} и O_{ad} — вакантное адсорбционное место в платине и адсорбированный нейтральный атом (адатом) кислорода соответственно. В результате диффузии нейтрального адатома кислорода вглубь платинового электрода (происходящей преимущественно по границам зерен) на поверхности платины остается вакантное адсорбционное место, а адатом кислорода, захватывая на своем пути электроны из зоны проводимости платины, приобретает отрицательный заряд. Далее путем рекомбинации с имеющейся в приповерхностной области оксида титана положительно заряженной кислородной вакансией отрицательно заряженный ион кислорода превращается в узловой анион. Процесс замещения кислородной вакансии на анион кислорода в оксиде титана можно описать двумя последовательно протекающими реакциями:



и



а также проиллюстрировать схематическим изображением, представленным на рис. 3 (см. третью сторону обложки). Таким образом, вследствие вторичного окисления область вблизи анода или вблизи заземленного нижнего платинового электрода, когда на верхний электрод подается отрицательное напряжение, остается свободной от кислородных вакансий, и токопроводящий канал по всей толщине рабочего тела мемристора не образуется.

Биполярный режим работы мемристора на основе оксида титана

Как указывалось во введении, для того чтобы изготавливаемое устройство, рабочим телом которого является оксид титана, было способно выполнять функцию ячейки резистивной памяти его необходимо подвергнуть операции электроформовки.

Согласно [23] в основе биполярного режима переключения мемристора лежит двухстадийная электроформовка, при проведении которой на каждой из стадий меняется полярность подава-

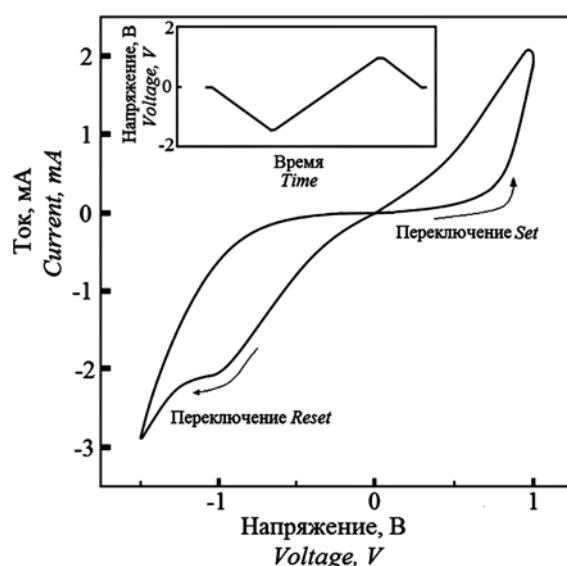


Рис. 4. Кривая переключения режима работы биполярного мемристора на основе оксида титана, подвергнутого предварительной процедуре двухстадийной электроформовки, заключающейся в переходе от воздействия отрицательным напряжением на первой стадии к воздействию положительным напряжением на второй. На врезке показано изменение напряжения на верхнем электроде во времени. Рисунок взят из работы [23]

емого на верхний электрод напряжения. Примером такой двухстадийной электроформовки может быть используемый в работе [23] режим, когда на первой стадии в течение 30 мин подается отрицательное напряжение, равное -8 В, а на второй стадии — изменяющееся во времени положительное напряжение от 0 до $+1,7$ В. Кривая переключения режима биполярного мемристора для данного типа электроформовки показана на рис. 4.

Кривой переключения режимов биполярного мемристора в области отрицательных напряжений (состояние RESET) соответствует структурное состояние токопроводящего канала, показанное на рис. 5, а (см. третью сторону обложки). Как видно из этого рисунка, в области заземленного электрода возникает область, не содержащая кислородных вакансий и имеющая вследствие этого более высокое сопротивление. То есть реакции вторичного окисления, протекающие в области интерфейса нижнего электрода, не позволяют сформироваться полноразмерному токопроводящему каналу. Для "залечивания" области с высоким сопротивлением необходимо подать положительный потенциал на верхний электрод. При таком переключении полярности процесс генерации вакансий будет происходить уже на верхнем электроде, и поток заряженных кисло-

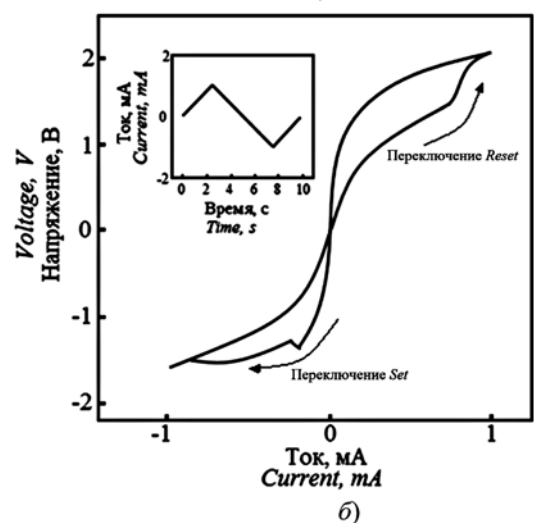
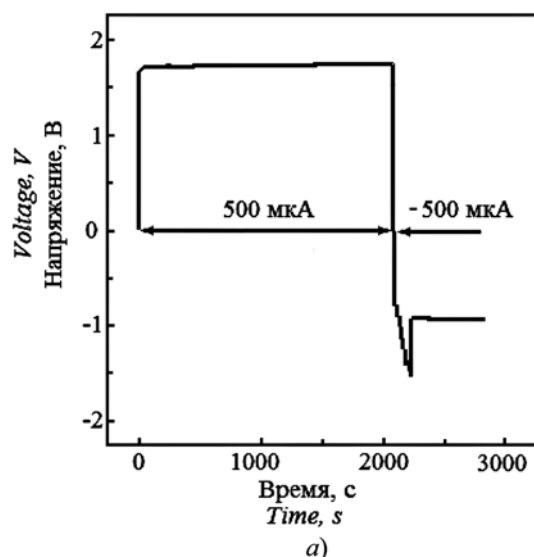


Рис. 6. Графическое изображение процедуры двухстадийной электроформовки мемристорной структуры на основе оксида титана при использовании для ее проведения источника постоянного тока при переходе от положительного напряжения на первой стадии к отрицательному на второй (а) и соответствующая ей кривая переключения режима работы биполярного мемристора (б). На врезке показано изменение тока на верхнем электроде во времени. Рисунок взят из работы [23]

родных вакансий будет направлен к заземленному электроду. Смена полярности позволяет использовать свежую область рабочего тела мемристора, в которой процесс вторичного окисления не успевает развиваться, что в конечном счете приводит к формированию полноразмерного токопроводящего канала: мемристор переходит в состояние SET. Соответствующее структурное состояние показано на рис. 5, б (см. третью сторону обложки). Режимам SET и RESET соответствуют токопроводящие каналы различной длины, один из которых замыкает верхний и нижний платиновые электроды, а второй нет.

Таким образом, функциональная способность мемристора к переключению в биполярном режиме основана на управлении пространственными размерами канала проводимости, что достигается в мемристорах на основе оксида титана за счет правильно подобранных пределов вариации подаваемого на верхний электрод напряжения. При этом скорость распространения (или сокращения) токопроводящего канала контролируется общими законами диффузии — выражением (5).

В работе [23] был выполнен также режим двухстадийной электроформовки с использованием источников постоянного тока. На первой стадии постоянный ток 500 мкА подавался при положительном напряжении +1,6 В, а на второй стадии происходила инверсия тока. В графическом виде режим двухстадийной электроформовки, при которой на первой стадии было использовано положительное напряжение, показан на рис. 6, а, а кривая переключения режима работы мемристора представлена на рис. 6, б. Такой режим переключения работы мемристора соответствует иной пространственной последовательности формирования токопроводящего канала, чем показанная на рис. 7 (см. третью сторону обложки).

Из рис. 6, б видно, что при использовании данного типа электроформовки рабочий интервал тока переключения сужается по сравнению с электроформовкой, в которой использовался источник напряжения, а интервал изменения вольтажа, необходимого для проведения полного цикла работы мемристора, наоборот расширяется.

Термодиффузия вакансий как основа механизма переключения режима работы униполярного мемристора на основе оксида титана

Одной из первых работ с использованием в качестве рабочего тела мемристора оксида титана, в которой был продемонстрирован униполярный режим работы, была работа [7]. Используемые в [7] мемристорные структуры с толщиной около 60 нм были созданы путем атомно-слоевого осаждения и имели первоначальное сопротивление на единицу площади (1 см^2) порядка 10^9 Ом в районе варьирования напряжения от -1 до $+1 \text{ В}$. В целях уменьшения сопротивления мемристора (до значения порядка 10^6 Ом при напряжении 1 В) мемристорные структуры были подвергнуты воздействию напряжения около $2,0...2,5 \text{ В}$. Типичная ВАХ мемристорной структуры (отражающая воздействие электроформов-

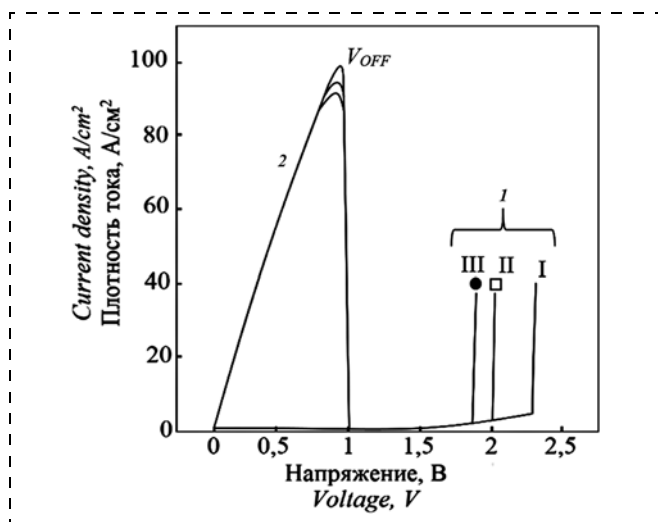


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика, отражающая процесс электроформовки мемристорной структуры на основе оксида титана при однополярном воздействии. Арабскими цифрами обозначены кривые ВАХ, соответствующие высокоомному (кривая 1) и низкоомному (кривая 2) состояниям мемристора. Римскими цифрами обозначены номера циклов. Рисунок взят из работы [7]

ки) показана на рис. 8. Видно, что при первом проходе (кривая 1) при последовательном увеличении напряжения в интервале 0...2 В ток почти не растет, т. е. мемристор находится в высокоомном состоянии HRS, однако при достижении напряжения 2,2 В ток резко возрастает, наступает мягкий пробой. При этом мемристор переходит в низкоомное состояние LRS, которое характеризуется током 50 А/см². При повторном проходе изменение тока при увеличении напряжения (в интервале напряжений 0...1 В) происходило в соответствии с кривой 2, которая по сравнению с кривой 1 характеризуется значительной крутизной. Состояние мемристора, описываемое кривой 2, соответствует HRS. При достижении напряжения V_{off} ток резко падал практически до нулевого значения.

Повторение полного цикла работы мемристора требует создания условий для вторичного мягкого пробоя, который наступает уже при более низком напряжении по сравнению с первым проходом, а именно при 1,8 В. При дальнейшем проведении циклов значение напряжения, при котором наступает мягкий пробой последовательно снижается. Стабилизация напряжения, при котором происходит мягкий пробой, происходит после проведения достаточно большого числа циклов. Кривая переключения режима работы униполярного мемристора, соответствующая описанной выше электроформовке, схематически показана на рис. 9.

Наиболее распространенной точкой зрения, объясняющей принцип смены режима работы униполярного мемристора, является представление о том, что режимам SET и RESET соответствуют процессы формирования и разрушения токопроводящего канала [13, 21]. Согласно [13] важную роль в обоих процессах — формирования и разрушения канала — играет диффузия кислородных вакансий под воздействием градиента температуры (эффект Core). Сопровождающий диффузионный дрейф кислородных вакансий эффект катодной инжекции электронов, происходящий в местах снижения (по разным причинам) высоты барьера Шоттки, приводит к дополнительному разогреву пространственных областей, захватываемых потоком инжектируемых электронов, и, соответственно, к возникновению градиента температуры в поперечном направлении. Вопросы, связанные с термодиффузией вакансий в твердых телах, могут быть описаны на основе линейной термодинамики неравновесных процессов Онзагера [28]. В простейшем случае, рассматривая вакансии как незаряженную примесь (наличие электрического потенциала в направлении, перпендикулярном к направлению температурного градиента, никак не сказывается на способности вакансий к дрейфу в температурном поле) и учитывая то обстоятельство, что для равновесных вакансий их химический потенциал μ_v и, соответственно, градиент химического потенциала $\nabla\mu_v$ равны нулю, для потока вакансий j_v можно получить следующее выражение:

$$j_v = \frac{D_v c_v^{eq}}{k T^2} Q_v^* \nabla T, \quad (9)$$

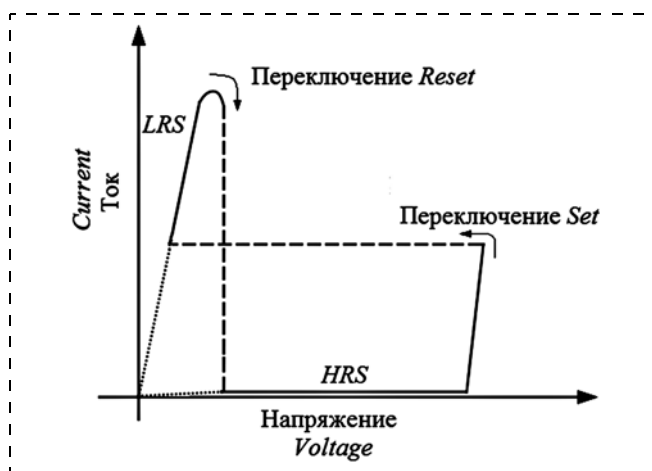


Рис. 9. Схематическое изображение полного рабочего цикла униполярного мемристора на основе оксида титана

где c_v^{eq} — равновесная концентрация вакансий; Q_v^* — теплота переноса вакансий. Величина Q_v^* определяется выражением

$$Q_v^* = \left(\frac{j_q}{j_v} \right)_{\nabla T = 0}, \quad (10)$$

где j_q — поток теплоты в направлении, перпендикулярном направлению градиента электрического потенциала. Из выражения (9) следует, что при $Q_v^* > 0$ горячая область будет обогащаться вакансиями. Выражение (9) соответствует случаю, когда скорость образования и исчезновения вакансий бесконечно велика, и всегда существует поток вакансий, не равный нулю. Противоположным случаем является случай, когда скорость образования и исчезновения вакансий мала, в стационарном состоянии поток вакансий исчезает ($j_v = 0$). Выражение (9) совпадает с выражением, описывающим эффект Соре:

$$j_v^{\text{Soret}} = -s_v D_v c_v^{eq} \nabla T, \quad (11)$$

где s_v — коэффициент Соре для термодиффузии вакансий ($s_v = -Q_v^*/kT^2$, связь между коэффициентом Соре и теплотой переноса рассмотрена в работе [28]). Учитывая, что при пропускании постоянного электрического тока в системе Pt/TiO₂/Pt поведение источников и стоков кислородных вакансий носит сложный характер (как было показано выше характерными процессами являются генерация вакансий, а также их захват вследствие протекания реакции вторичного окисления), то за стационарное состояние следует принять случай, когда поток вакансий, обусловленный эффектом Соре, j_v^{Soret} , по абсолютной величине будет равен потоку вакансий, вызванного законом Фика, j_v^{Fick} , протекающим в противоположном направлении. Возникновение потока вакансий в соответствии с законом Фика отражает неспособность вакансионных источников и стоков поддерживать равновесную концентрацию вакансий. Преобладание j_v^{Soret} над потоком j_v^{Fick} соответствует обогащению горячих областей ионами титана; конечным продуктом такого обогащения является образование фазы Магнели типа Ti₄O₇, в которой, как отмечалось выше, преобладает металлический тип проводимости. Можно предположить, что формирование упорядоченной в структурном отношении фазы Магнели в неструктурированной среде (растворе), создаваемой потоком кислородных вакансий, происходит вследствие фазового перехода. Особенности формирования фа-

зы Магнели в условиях совместного действия градиента электрического поля и градиента температуры иллюстрирует рис. 10.

В работе [29] в качестве критерия, указывающего на возможность формирования фазы Магнели в растворе, пересыщенном кислородными вакансиями, было предложено взять отношение $(dc_v/c_v)/(dT/T)$, отражающее варируемость концентрации вакансий в зависимости от температурного воздействия. В основу численных расчетов, выполненных в работе [29], легли представления о том, что в оксидах металлов $Q_v^* \approx R(U_v/k)$, где U_v — энергия активации диффузии кислородных вакансий; R — газовая постоянная. В этом случае отношение двух потоков j_v^{Fick} и j_v^{Soret} будет определяться следующим выражением:

$$\left| \frac{j_v^{\text{Fick}}}{j_v^{\text{Soret}}} \right| \approx \frac{kT}{U_v} \cdot \frac{dc_v/c_v}{dT/T}. \quad (12)$$

Ранее (в работе [30]) авторами [29] было показано, что эффект резистивной памяти в мем-

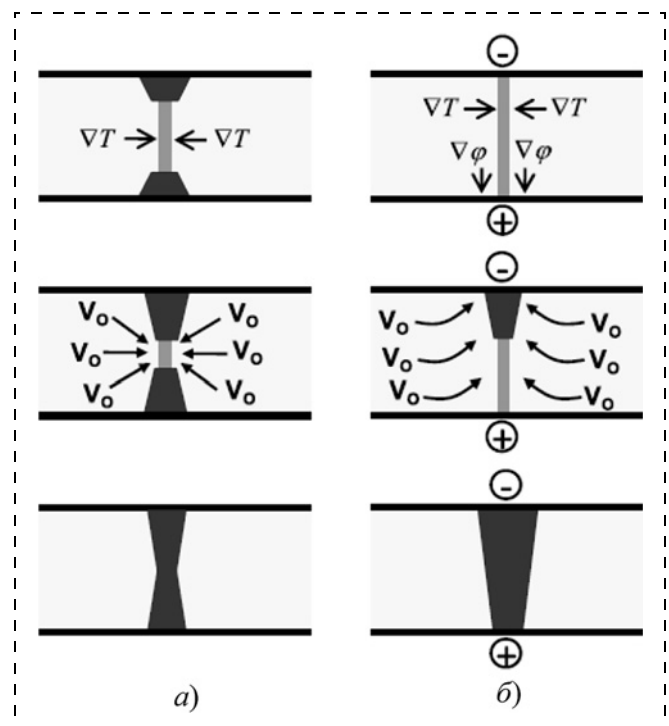


Рис. 10. Схематическое изображение различных стадий формирования токопроводящего канала в виде фазы Магнели в униполярном мемристоре на основе оксида титана при воздействии градиента температуры:

поведение незаряженных кислородных вакансий (а); поведение заряженных кислородных вакансий (б). Расположение иллюстраций в соответствующих вертикальных колонках отражает различные стадии процесса. Рисунок взят из работы [29]

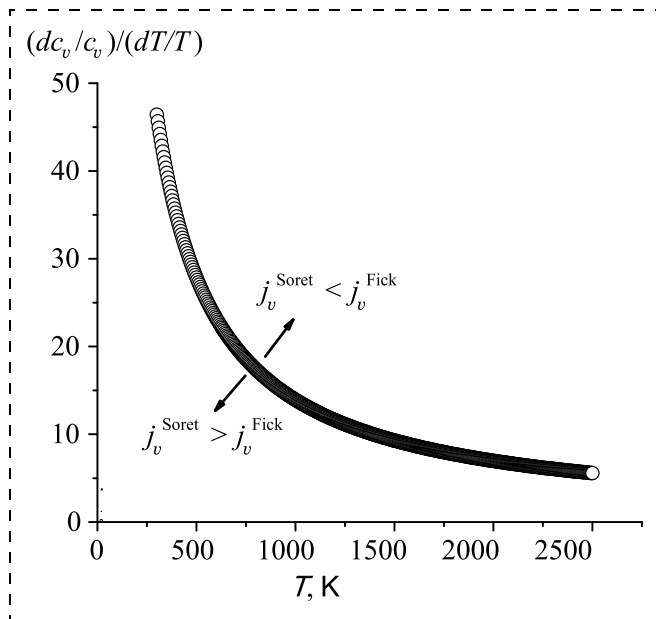


Рис. 11. Кривая, отделяющая температурную область, в которой происходит процесс формирования токопроводящего канала ($j_v^{\text{Soret}} > j_v^{\text{Fick}}$), от области, в которой происходит процесс его разрушения ($j_v^{\text{Soret}} < j_v^{\text{Fick}}$). Рисунок взят из работы [29]

ристорах на основе оксида титана может наблюдаться в том случае, если $U_v > 1,2$ эВ. Беря в качестве энергии активации диффузии вакансий в оксиде титана $U_v = 1,2$ эВ, авторы [29] получили зависимость $(dc_v/c_v)/(dT/T)$ от T , позволяющую определить температурную область, в которой возможно образование фазы Магнели в условиях сосуществования двух диффузионных потоков (рис. 11). Видно, что при одном и том же значении отношений $(dc_v/c_v)/(dT/T)$ формирование фазы Магнели происходит в низкотемпературном диапазоне температур, а разрушение — при более высоких температурах. Такой вывод согласуется с видом ВАХ электроформовки (см. рис. 8) для униполярного мемристора, из которой видно, что энергетические затраты, характерные для переключения SET, несколько меньше по сравнению с энергетическими затратами, необходимыми для переключения RESET.

Влияние механизма диффузии на природу эффекта резистивной памяти

При описании работы биполярного мемристора на основе оксида титана отмечалась роль диффузии, описываемой законом Фика (появление соответствующего слагаемого в выражении для диффузионного потока вакансий связано с

генерацией вакансий в области анода), в формировании условий, необходимых для образования токопроводящего канала в виде фазы Магнели. Генерацию вакансий в прианодной области рабочего тела мемристора на основе оксида титана можно рассматривать как проявление специфического диффузионного механизма, необходимого для формирования токопроводящего канала. Для проявления мемристорного эффекта в этом случае важно также то, что генерация вакансий возможна как в области нижнего платинового электрода, так и в области верхнего, что достигается путем изменения полярности подаваемого напряжения. В связи с изложенным возникает ряд вопросов. Существуют ли какие-либо еще объекты с иным механизмом диффузии, которые можно использовать как ячейку резистивной памяти? Возможно ли иное управление каналом проводимости, например, не за счет изменения его длины, а за счет изменения формы?

В какой-то мере ответом на этот вопрос является устройство в виде золотой наноразмерной проволоки, демонстрирующее при пропускании через нее постоянного тока порядка $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ эффект резистивного переключения в режиме биполярного мемристора [31]. В основе данного эффекта лежит специфический механизм электромиграции (перемещении диффундирующих атомов под воздействием электронного ветра [32]), возникающий в наноразмерных объектах при больших плотностях электрического тока и описанный в работе [33]. Поток диффундирующих под действием электронного ветра атомов j_{at} (в металлах мигрирующие частицы ввиду короткого радиуса экранировки принято считать незаряженными) в чистом веществе, например, в тонких металлических пленках толщиной не более 1 мкм, описывается выражением [34]

$$j_{at} = N_A \Omega^{-1} \frac{D_{at}}{kT} eZ^* \rho j_c, \quad (13)$$

где N_A — число Авогадро; Ω — молярный объем; D_{at} — коэффициент диффузии мигрирующего атома; eZ^* — эффективный заряд (заряд увлечения) движущегося под действием электронного ветра атома; ρ — удельное электросопротивление; j_c — плотность электрического тока. Выражение (13) соответствует вакансионному механизму диффузии.

В тонких металлических пленках электромиграция происходит преимущественно по границам зерен [35], что сказывается на микрорельефе

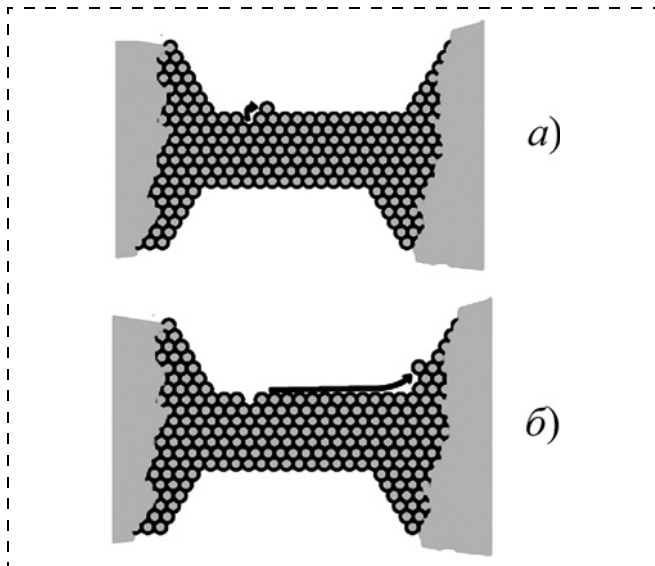


Рис. 12. Графическое изображение механизма электромиграции в наноразмерной золотой проволоке, отражающее процесс перехода приповерхностного атома в возбужденное состояние (а) и последующую его миграцию по атомарно-гладкой поверхности на расстояние, соизмеримое с длиной проволоки (б). Рисунок взят из работы [33]

пленок, подвергнутых длительному воздействию постоянным током. При больших плотностях тока для данного типа электромиграции характерна экструзия материала [36] и его электродеградация [37]. При электромиграции в наноразмерной золотой пленке электродеградация не наблюдается, что принципиально отличает эти два случая. Согласно [33] в наноразмерной золотой пленке ответственными за диффузионный перенос вещества являются приповерхностные атомы, которые в силу больших тепловых воздействий переходят в возбужденное энергетическое состояние, перебрасываются на внешнюю кристаллографическую грань и мигрируют по поверхности кристалла в соответствии с механизмом, аналогичном диффузии адатомов по атомарно-гладкой поверхности. При таком механизме диффузии диффузионная длина мигрирующего атома резко возрастает. Особенности механизма электромиграции в наноразмерной золотой проволоке иллюстрирует рис. 12. Конечным итогом такого механизма диффузии становится поатомная разборка (по терминологии [33] — разархивирование) кристаллографических плоскостей, вследствие чего проволока утоняется. Мигрирующие атомы собираются в областях, прилегающих к аноду, при этом поверхность нанопроволоки остается атомарно-гладкой.

Можно использовать следующее модельное описание процесса электромиграции на основе

предложенного в [33] диффузионного механизма. Будем считать, что все атомы, потенциально способные перейти в возбужденное состояние, располагаются в приповерхностном слое толщиной δ , их концентрация равна N_{ad} и зависит от температурного воздействия. В этом случае поток диффундирующих адатомов будет определяться выражением

$$j_{ad} = \frac{\delta}{L} N_{ad}(T) \frac{D_{ad}}{kT} e Z_{ad}^* \rho j_c, \quad (14)$$

где L — диаметр наноразмерной проволоки, а величины D_{ad} и $e Z_{ad}^*$ имеют тот же смысл, что аналогичные параметры в выражении (13) применительно к мигрирующим адатомам.

В относительно короткой золотой наноразмерной проволоке с фиксированными электрическими контактами возникает пространственное распределение температуры с максимальным значением в центре проволоки. Такое распределение температуры характеризуется наличием градиента температуры, который является положительной величиной в области катода и отрицательной в области анода. Вследствие этого в областях, прилегающих к электрическим контактам (электродам), в приповерхностных слоях, охватывающих толщины, соизмеримые с величиной δ , происходит дивергенция (разного знака) диффузионного потока адатомов и связанное с ней истощение (в виде нанопор) или накопление (в виде бугорков) материала (рис. 13). Образование нанопор и бугорков, вызванное дивергенцией диффузионного потока адатомов, на-

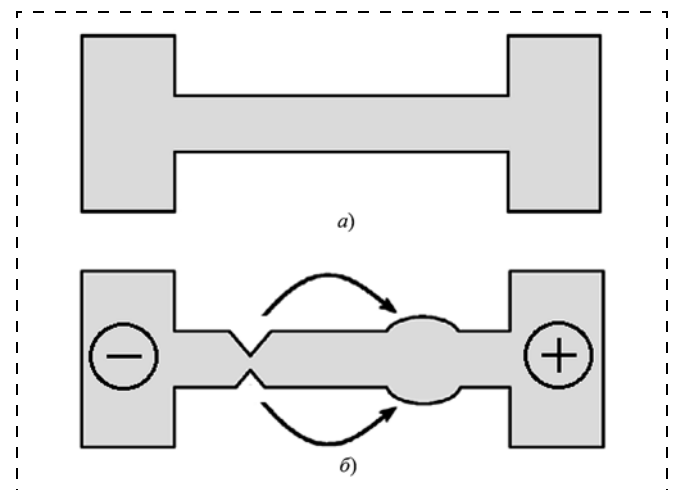


Рис. 13. Изменение формы наноразмерной золотой проволоки в пределах мемристормого цикла при одной полярности: а — начальная форма; б — конечная форма. Рисунок взят из работы [31]

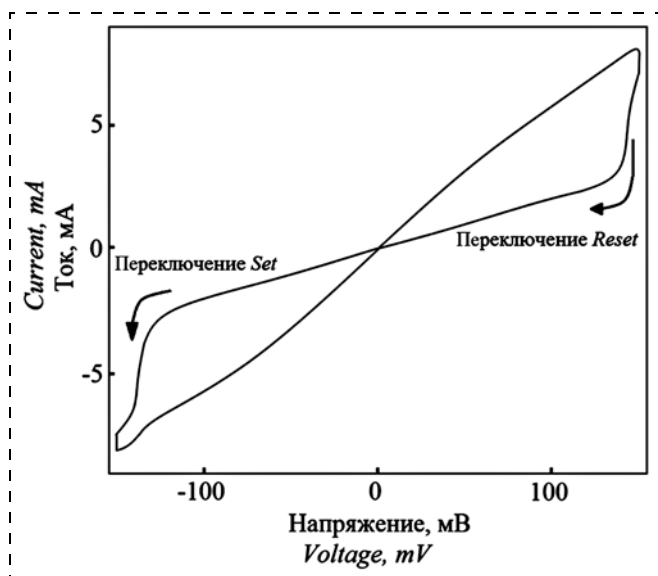


Рис. 14. Кривая изменения режима работы биполярного мемристора, основанного на механизме поатомной разборки и сборки кристаллографических плоскостей, характерного для электромиграции в наноразмерной золотой проволоке. Рисунок взят из работы [31]

кладывается на процесс миграции адатомов по поверхности внешней грани, не нарушая при этом ее атомарной гладкости. Образование нанопор приводит к уменьшению площади сечения нанопроволоки и, соответственно, к росту электрического сопротивления. При смене полярности процесс миграции адатомов протекает в противоположном направлении, приводя к "залечиванию" нанопор и рассасыванию бугорков. При этом разобранные (разархивированные) приповерхностные кристаллографические плоскости снова собираются и выстраиваются в соответствии с атомной упаковкой. Наноразмерная проволока приобретает свою первоначальную форму и ее сопротивление падает. Подобное устройство обладает эффектом резистивной памяти. Кривая смены режима работы такого мемристора показана на рис. 14.

Таким образом, характерной общей чертой диффузионного механизма, обеспечивающего эффект резистивной памяти в биполярных мемристорах с различным устройством резистивной ячейки, является реализация ускоренной диффузии по сравнению со стандартным случаем для веществ, используемых в качестве рабочего тела. В случае оксида титана реализация ускоренной диффузии (и соответственно дрейфа в электрическом поле) осуществляется за счет непрерывной генерации вакансий в прианодной области, а в случае использования наноразмерной золотой проволоки — за счет поверхностной

диффузии адатомов по атомарно-гладкой внешней грани. Быстрая диффузия в обоих случаях обеспечивает необходимую скорость переключения режима работы мемристора.

Заключение

В обзоре показано, что в различных нанобъектах, проявляющих эффект резистивной памяти, основную роль играют наноразмерные токопроводящие каналы. Токопроводящие каналы формируются в результате процессов, природа которых определяется химическим, электрохимическим, а также электромеханическим взаимодействием корпускулярных частиц (или квазичастиц) на фоне протекания реакций окисления, восстановления, а также диффузионного массопереноса под воздействием электрического поля. Совокупное воздействие сил электрической природы, вызванное прикладываемым к мемристорам — наноразмерному объекту — электрическим полем, приводит к значительному тепловому эффекту, который усиливает протекание химических реакций (например, в мемристоре на основе оксида титана), а также увеличивает скорость диффузионного массопереноса. Будучи пространственно неоднородными температурные поля в мемристорах на основе оксида титана вызывают такое специфическое явление, как термодиффузию вакансий, которая способствует образованию каналов проводимости. При отключении электрического поля тепловые поля исчезают, что приводит к разрушению токопроводящего канала. Последовательность данных событий позволяет реализовать мемристорный эффект в униполярном режиме. При электромиграции в наноразмерной золотой проволоке тепловое воздействие приводит к реализации специфического диффузионного механизма переноса вещества, а именно к скольжению адатомов по атомарно-гладкой внешней грани проволоки, который позволяет данному устройству проявлять свойства ячейки резистивной памяти. В биполярных мемристорах диффузионный дрейф управляет длиной токопроводящего канала, замыкая или размыкая электрическую цепь, или формой токопроводящего канала, связанной с изменением площади поперечного сечения канала, что приводит к изменению электрического сопротивления. Реализуемый в мемристорах различной конструкции эффект ускоренной диффузии обеспечивает необходимую скорость переключения режима работы мемристора.

Список литературы

1. Benioff P. S. Quantum mechanical hamiltonian models of turing machines // J. Statistical Physics. 1982. Vol. 29, N. 3. P. 515–546.
2. Mead C. Neuromorphic electronic systems // Proceedings of the IEEE. 1990. Vol. 78, N. 10. P. 1629–1636.
3. Wang Z., Joshi S., Savel'ev S. E. et al. Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing // Nature Materials. 2017. Vol. 16, N. 1. P. 101–108.
4. Waser R., Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories // Nature Materials. 2007. Vol. 6, N. 11. P. 833–840.
5. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanisms, prospects, and challenges // Advanced Materials. 2009. Vol. 21. P. 2632–2663.
6. Valov I., Waser R., Jameson J. R. Electrochemical metallization memories — fundamentals, metallization, prospects // Nanotechnology. 2011. Vol. 22. P. 254003 (22 p.).
7. Choi B. G., Jeong D. S., Kim S. K. et al. Resistive switching mechanism of TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition // J. App. Phys. 2005. Vol. 98. P. 033715 (10 p.).
8. Yang J. J., Pickett M. D., Li X. et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices // Nature Nanotechnology. 2008. Vol. 3, N. 7. P. 429–433.
9. Goux L., Lisoni J. G., Jurczak M. et al. Coexistence of the bipolar and unipolar resistive switching modes in NiO cells made by thermal oxidation of Ni layers // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 024512 (7 p.).
10. Goux L., Chen Y.-Y., Pantisano L. et al. On the Gradual unipolar and bipolar resistive switching of $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ memory systems // Electrochemical and Solid-State Letters. 2010. Vol. 13, N. 6. P. G54–G56.
11. Lee M.-J., Lee C. B., Le D. et al. A fast, high endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric $\text{Ta}_2\text{O}_5 - x/\text{TaO}_2 - x$ bilayer structure // Nature Materials. 2011. Vol. 10, N. 6. P. 625–630.
12. Hur J. H., Lee M.-J., Lee C. B. et al. Modelling for bipolar resistive memory switching in transition-metal oxide // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 155321 (5 p.).
13. Yang J. J., Strukov D. B., Stewart D. R. Memristive devices for computing // Nature Nanotechnology. 2013. Vol. 8, N. 1. P. 13–24.
14. Kwon D.-H., Kim K. M., Jang J. H. et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memories // Nature Nanotechnology. 2010. Vol. 5, N. 2. P. 148–153.
15. Кререп Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
16. Na-Phattalung S., Smith M. F., Kim K. et al. First-principles study of native defects in anatase TiO_2 // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 125205 (6 p.).
17. Cho E., Han S., Ahn H.-S. et al. First-principles study of point defects in rutile $\text{TiO}_2 - x$ // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 193202 (4 p.).
18. Mattioli G., Filippone F., Alippi P., Bonapasta A. A. *Ab initio* study of electronic states induced by oxygen vacancies in rutile and anatase TiO_2 // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 241201 — R (4 p.).
19. Strachan J. P., Pickett M. D., Yang J. J. et al. Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device // Advanced Materials. 2010. Vol. 22. P. 3573–3577.
20. Bartholomew R. F., Frank D. R. Electrical properties of some titanium oxide // Phys. Rev. 1969. Vol. 187. P. 828–833.
21. Kim K. M., Jeong D. S., Hwang C. S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide systems; a review on the presence status and outlook // Nanotechnology. 2011. Vol. 22. P. 254002 (17 p.).
22. Foty G., Jaccoud A., Falgairrette C., Comminellis C. Charge storage at the Pt/YSZ interface // J. Electroceram. 2009. Vol. 23. P. 175–179.
23. Jeong D. S., Schroeder H., Breuer U., Waser R. Characteristic electroforming behavior in $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ resistive switching cells depending on atmosphere // J App. Phys. 2008. Vol. 104. P. 123716 (8 p.).
24. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.
25. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: Изд-во МИСИС, 2005. 363 с.
26. Li W. X., Osterlund L., Vestergaard E. K. et al. Oxidation of Pt (110) // Phys. Rev. Letters. 2004. Vol. 93, N. 14. P. 146104 (4 p.).
27. Jameson J. R., Fukuzumi Y., Wang Z. et al. Field-programmable rectification in rutile TiO_2 Crystals // Appl. Phys. Letters. 2007. Vol. 91, N. 11. P. 112101 (3 p.).
28. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
29. Strukov D. B., Alibart F., Williams R. S. Thermophoresis/diffusion as a plausible mechanism for unipolar resistive switching in metal — oxide — metal memristors // Appl. Phys. A. 2012. Vol. 107. P. 509–518.
30. Strukov D. B., Williams R. S. Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin film memristors // Appl. Phys. A. 2009. Vol. 94. P. 515–519.
31. Johnson S. L., Sundararajan A., Hunley D. P., Strachan D. R. Memristive switching of single-component metallic nanowires // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 125204 (5 p.).
32. Фикс В. Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос). М.: Наука, 1969. 295 с.
33. Strachan D. R., Johnston D. E., Guiton B. S. et al. Real-time TEM imaging of the formation of crystalline nanoscale gaps // Phys. Rev. Letters. 2008. Vol. 100. P. 056805 (4 p.).
34. Д'Эрл Ф., Хо П. Электродиффузия в тонких пленках // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982. С. 250–308.
35. Bauer C. L., Tang P. F. Electromigration in thin films // Defect and Diffusion Forum. 1990. Vs. 66–69. P. 1143–1152.
36. Blech I. A. Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47, N. 4. P. 1203–1208.
37. Berenbaum L. Electromigration damage of grain boundary triple points in Al thin films // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 41. P. 880–882.

A. N. Aleshin, D. Sci., Chief Researcher, a.n.aleshin@mail.ru,

O. A. Ruban, Researcher, myx.05@mail.ru,

V. G. Mokerov Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of Russian Academy of Sciences (IUHFSE RAS), Moscow, Russian Federation

Corresponding author:

Ruban Oleg A., Researcher, V. G. Mokerov Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of Russian Academy of Sciences (IUHFSE RAS), Moscow, Russian Federation. E-mail: myx.05@mail.ru

The Role of Diffusion Processes in the Formation of Conductive Channels in Cells with Resistive Memory

Received on January 13, 2020

Accepted on January 28, 2020

The review describes physical and chemical processes: oxidation and reduction reactions, the generation of oxygen vacancies, the drift of charged oxygen vacancies in an electric field and the diffusion of vacancies caused by a temperature gradient, which play a role in the formation of nanoscale conductive channels in resistive memory cells — memristors — based on transition metal oxides. The fundamental difference in a behavior of conductive channel within single memristor operating cycle for bipolar and unipolar switching modes is described. The common features of the diffusion mechanisms controlling the evolution of conductive channels of different nature are revealed. It is shown that the control of bipolar memristor operating cycle can be achieved both by changing the length of the conductive channel and due to its shape variation.

Keywords: resistive memory cell, memristor, diffusion, oxygen vacancy, electrotransport, electromigration, bipolar mode, unipolar mode

For citation:

Aleshin A. N., Ruban O. A. The Role of Diffusion Processes in the Formation of Conductive Channels in Cells with Resistive Memory, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 201–214.

DOI: 10.17587/nmst.22.201-214

References

1. **Benioff P. S.** Quantum mechanical hamiltonian models of turing machines, *J. Statistical Physics.*, 1982, vol. 29, no. 3, pp. 515–546.
2. **Mead C.** Neuromorphic electronic systems, *Proceedings of the IEEE*, 1990, vol. 78, no. 10, pp. 1629–1636.
3. **Wang Z., Joshi S., Savel'ev S. E.** et al. Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing, *Nature Materials*, 2017, vol. 16, no. 1, pp. 101–108.
4. **Waser R., Aono M.** Nanoionics-based resistive switching memories, *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 11, pp. 833–840.
5. **Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K.** Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanisms, prospects, and challenges, *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, pp. 2632–2663.
6. **Valov I., Waser R., Jameson J. R.** Electrochemical metallization memories — fundamentals, metallization, prospects, *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 254003 (22 p.).
7. **Choi B. G., Jeong D. S., Kim S. K.** et al. Resistive switching mechanism of TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition, *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, pp. 033715 (10 p.).
8. **Yang J. J., Picket M. D., Li X.** et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, no. 7, pp. 429–433.
9. **Goux L., Lisoni J. G., Jurczak M.** et al. Coexistence of the bipolar and unipolar resistive switching modes in NiO cells made by thermal oxidation of Ni layers, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, pp. 024512 (7 p.).
10. **Goux L., Chen Y.-Y., Pantisano L.** et al. On the Gradual unipolar and bipolar resistive switching of $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ memory systems, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, vol. 13, no. 6, pp. G54–G56.
11. **Lee M.-J., Lee C. B., Le D.** et al. A fast, high endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric $\text{Ta}_2\text{O}_5 - x/\text{TaO}_2 - x$ bilayer structure, *Nature Materials*, 2011, vol. 10, no. 6, pp. 625–630.
12. **Hur J. H., Lee M.-J., Lee C. B.** et al. Modelling for bipolar resistive memory switching in transition-metal oxide, *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 82, pp. 155321 (5 p.).
13. **Yang J. J., Strukov D. B., Stewart D. R.** Memristive devices for computing, *Nature Nanotechnology*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 13–24.
14. **Kwon D.-H., Kim K. M., Jang J. H.** et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memories, *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, no. 2, pp. 148–153.
15. **Kreger F.** Khimiya nesovershennykh kristallov, Moscow, Mir, 1969, 654 p.
16. **Na-Phattalung S., Smith M. F., Kim K.** et al. First-principles study of native defects in anatase TiO_2 , *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, pp. 125205 (6 p.).
17. **Cho E., Han S., Ahn H.-S.** et al. First-principles study of point defects in rutile $\text{TiO}_2 - x$, *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, pp. 193202 (4 p.).
18. **Mattioli G., Filippone F., Alippi P., Bonapasta A. A.** *Ab initio* study of electronic states induced by oxygen vacan-

cies in rutile and anatase TiO_2 , *Phys. Rev. B.*, 2008, vol. 78, pp. 241201 — R (4 p.).

19. **Strachan J. P., Pickett M. D., Yang J. J.** et al. Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device, *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. 3573—3577.

20. **Bartholomew R. F., Frank D. R.** Electrical properties of some titanium oxide, *Phys. Rev.*, 1969, vol. 187, pp. 828—833.

21. **Kim K. M., Jeong D. S., Hwang C. S.** Nanofilamentary resistive switching in binary oxide systems; a review on the presence status and outlook, *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 254002 (17 p.).

22. **Foty G., Jaccoud A., Falgairette C., Comninellis C.** Charge storage at the Pt/YSZ interface, *J. Electroceram.*, 2009, vol. 23, pp. 175—179.

23. **Jeong D. S., Schroeder H., Breuer U., Waser R.** Characteristic electroforming behavior in Pt/ TiO_2 /Pt resistive switching cells depending on atmosphere, *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 104, pp. 123716 (8 p.).

24. **Manning Dzh.** Кинетика диффузии атомов в кристаллах, Moscow, Mir, 1971. 277 p. (in Russian)

25. **Bokshtejn B. S., Yaroslavcev A. B.** Диффузия атомов и ионов в твердых телах, Moscow, Izdatel'stvo MISIS, 2005, 363 p. (in Russian)

26. **Li W. X., Osterlund L., Vestergaard E. K.** et al. Oxidation of Pt (110), *Phys. Rev. Letters.*, 2004, vol. 93, no. 14, pp. 146104 (4 p.).

27. **Jameson J. R., Fukuzumi Y., Wang Z.** et al. Field-programmable rectification in rutile TiO_2 Crystals, *Appl. Phys. Letters.*, 2007, vol. 91, no. 11, p. 112101 (3 p.).

28. **Bokshtejn B. S., Bokshtejn S. Z., Zhuxoviczkij A. A.** Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Moscow, Metallurgiya, 1974. 280 p. (in Russian)

29. **Strukov D. B., Alibart F., Williams R. S.** Thermophoresis/diffusion as a plausible mechanism for unipolar resistive switching in metal — oxide — metal memristors, *Appl. Phys. A.*, 2012, vol. 107, pp. 509—518.

30. **Strukov D. B., Williams R. S.** Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin film memristors, *Appl. Phys. A.*, 2009, vol. 94, pp. 515—519.

31. **Johnson S. L., Sundararajan A., Hunley D. P., Strachan D. R.** Memristive switching of single-component metallic nanowires, *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, p. 125204 (5 p.).

32. **Fiks V. B.** Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос), Moscow, Nauka, 1969. 295 p.

33. **Strachan D. R., Johnston D. E., Guiton B. S.** et al. Real-time TEM imaging of the formation of crystalline nanoscale gaps, *Phys. Rev. Letters.*, 2008, vol. 100, p. 056805 (4 p.).

34. **D'Erl F., Xo P.** Электродиффузия в тонких пленках, Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Ed. Dzh. Пута, К. Ту, Дzh. Меjera, Moscow, Mir, 1982, pp. 250—308 (in Russian)

35. **Bauer C. L., Tang P. F.** Electromigration in thin films, *Defect and Diffusion Forum*, 1990, vs. 66—69, pp. 1143—1152.

36. **Blech I. A.** Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride, *J. Appl. Phys.*, 1976, vol. 47, no. 4, pp. 1203—1208.

37. **Berenbaum L.** Electromigration damage of grain boundary triple points in Al thin films, *J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 41, pp. 880—882.

УДК 681.84.083.56(07)

DOI: 10.17587/nmst.22.

П. В. Афанасьев, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., **О. С. Бохов**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., **С. Ю. Ильин**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., **В. В. Лучинин**, д-р техн. наук, проф., зав. каф., cmid_leti@mail.ru, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"

РЕКУПЕРАЦИЯ ЭНЕРГИИ. КОНФОРМНО ИНТЕГРИРУЕМЫЕ ГИБРИДНЫЕ МИКРОСИСТЕМЫ

Поступила в редакцию 23.12.2019

Представлены результаты экспериментальных исследований по созданию миниатюрных устройств для рекуперации энергии из радиоэфира, окружающей среды и тела человека. Представлены технические решения по интеграции энергорекуперующих микро- и наносистем с интеллектуальными платформами гибкой печатной электроники.

Ключевые слова: энергосфера, рекуперация энергии, микросистемы, интеллектуальные платформы, гибкие субстраты

Введение

В качестве приоритетных направлений, требующих концентрации человеческих, инфраструктурных и финансовых ресурсов, следует выделить трансдисциплинарные технологии, сочетающие

искусственный и естественный интеллект в таких областях, как:

— эффективность человека в "цифровой экосистеме";

— качество жизни человека, включая персонализированный биомедицинский мониторинг;



Рис. 1. Природные и техногенные рекуперлируемые источники энергии

— обеспечение человека доступными энергоресурсами и, в частности, за счет рекуперации энергии из радиозфира, окружающей среды и тела человека.

Интеллектуализация технических систем обеспечения современной среды обитания человека невозможна без адекватных гармонизированных энергетических решений.

В оценке динамики структуры энергопотребления до 2040 года, сделанной Всемирным энергетическим агентством и Институтом энергетических исследований РАН, прогнозируется устойчивый рост (до 15 %) альтернативной энергетики при сохранении доминирующей роли природных ископаемых [1].

Развитие альтернативной безуглеродной энергетики для интеллектуальной техносферы, включая миниатюрные радиоэлектронные, информационные и биомедицинские системы, определяет необходимость создания локальных автоном-

ных устройств, рекуперлирующих энергию природных и техногенных источников окружающей среды [2] (рис. 1) и тела человека.

Носимые автономные интеллектуальные системы с индивидуальным энергообеспечением определяют потребность в миниатюрных гибких конформно интегрируемых устройствах гибридной микро- и наноэнергетики. Термин "наноэнергетика" характеризует устройства, в основу работы которых положены наноразмерные эффекты и при создании которых используют наноматериалы и нанотехнологии. Общность технологической и материаловедческой баз, а также сопоставимость достигнутых параметров наногенераторов обеспечивают синергетический эффект в гибридных устройствах на их основе.

Цель данной работы — системное обобщение совокупности экспериментальных результатов, полученных в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете СПбГЭТУ "ЛЭТИ", в рамках комплекса работ по созданию систем рекуперации и беспроводной трансляции энергии для энергообеспечения миниатюрных автономных систем. В качестве приоритета определены технологии интернета вещей и так называемой телемедицины с доминированием в качестве базиса конформных гибких преобразователей, интегрируемых в различные объекты.

Микросистемы для рекуперации энергии

Преобразование в электричество энергии ультрафиолетового, видимого и инфракрасного

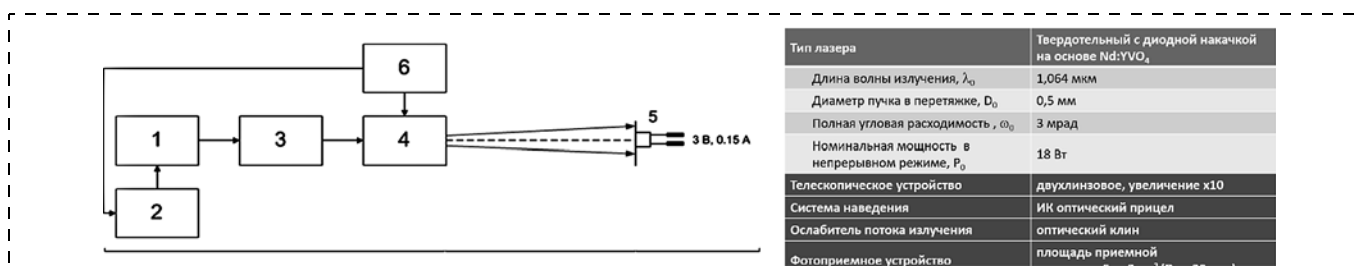


Рис. 2. Структурная схема системы направленной передачи и аккумуляции энергии ИК излучения:

1 — твердотельный лазер; 2 — блок питания лазера; 3 — телескопическая система; 4 — ослабитель потока излучения; 5 — фотоприемное устройство; 6 — система наведения на объект (ИК оптический прицел)



Рис. 3. Схема и устройство для пьезоэлектрического преобразования энергии на основе нитевидных кристаллов ZnO

диапазонов излучений, а также механических, акустических и электромагнитных воздействий, определяет возможность создания устройств автономной наноэнергетики. Ведущая роль в развитии гибкой гибридной наноэнергетики принадлежит фотовольтаике. Усредненные рекордные значения эффективности преобразования солнечного излучения фотоэлектрическими пре-

образователями на основе различных материалов представлены в табл. 1.

Все возрастающую роль в системах фотовольтаики занимают процессы направленной беспроводной передачи оптической энергии и, в частности ИК излучения (рис. 2).

Экспериментальные результаты, отражающие влияние дистанции, на которую передается энергия, и особенности оптической системы и фотоприемника представлены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики эффективности преобразования солнечного излучения различными фотоэлектрическими преобразователями

Материал	η , %
Si	27,6
α -Si	14,0
GaAs	29,3
CdTe	22,1
CIGS (селенид меди-индия-галлия)	23,3
OSC (органические)	11,5
DSSC (на сенсibilизированном красителе)	11,9
PSC (перовскитные)	22,7
QDSC (квантовые точки)	13,4

Таблица 2

Результаты оценки потока ИК излучения на фотоприемнике

Дистанция l , м	Диаметр пучка D_2 , мм	Поток на фотоприемнике (площадь S_p , диаметр пучка D_p) с учетом ослабления в атмосфере и оптической системе $P_{\text{опт}}$ (Вт)	
		$S_p = 3 \text{ см}^2$ $D_p = 20 \text{ мм}$	$S_p = 12 \text{ см}^2$ $D_p = 40 \text{ мм}$
50	26	8,61	14,6
100	41	3,47	14,6
125	49	2,48	14,6
150	56	1,86	7,30
200	71	1,16	4,62
250	86	0,95	3,07

Пьезоэлектрические и термоэлектрические преобразователи

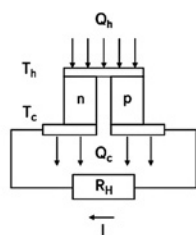
Схема и устройство для пьезоэлектрического преобразования энергии представлены на рис. 3.

Зависимость выходной мощности от разности температур и трибоэлектрический эффект, лежащие в основе устройств, позволяют преобразовывать механические и акустические воздействия как от внешних бытовых и техногенных источников, так и от тела человека (рис. 4).

В термогенераторах, непосредственно преобразующих тепловую энергию в электрическую, переход на наноструктурный уровень в гибком конформном исполнении определил возможность использования теплового излучения не только объектов окружающей среды, но и человеческого организма.

Насыщение современной среды обитания электромагнитными излучениями (ЭМИ) промышленного и бытового происхождения (рис. 5) определило современный энергетический тренд — рекуперацию и преобразование ЭМИ так называемыми ректеннами (рис. 6).

Сравнение достигнутых в экспериментальных макетах параметров созданных в СПбГЭТУ



$T_h, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$U_{\text{хх}}, \text{В}$	$I, \text{мА}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{вых}}, \text{мВт}$
30	26	0,24	0,5	4	0,12
34	29	0,3	12	5	3,6
36	30	0,36	15	6	5,4
38	31	0,48	36	7	17,28
40	32	0,618	42,5	8	26,265
45	34	0,78	57	11	44,46
50	35	0,96	70	15	67,2
55	35	1	75	20	75

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$U_{\text{н}}, \text{В}$	$I, \text{мА}$	$P, \text{мВт}$
7,4	0,72	50	36
14,6	0,87	60	52,2
100	5	200	1000

Материалы	Средняя добротность, $z \cdot 10^3 \text{ К}^{-1}$
Bi(TeSe)	1,2
(Sb,Bi) ₂ Te ₃	1,2
GeTe	1,6
PbTe	1,4

Рис. 4. Результаты экспериментальных исследований термоэлектрического источника энергии на основе SnSb

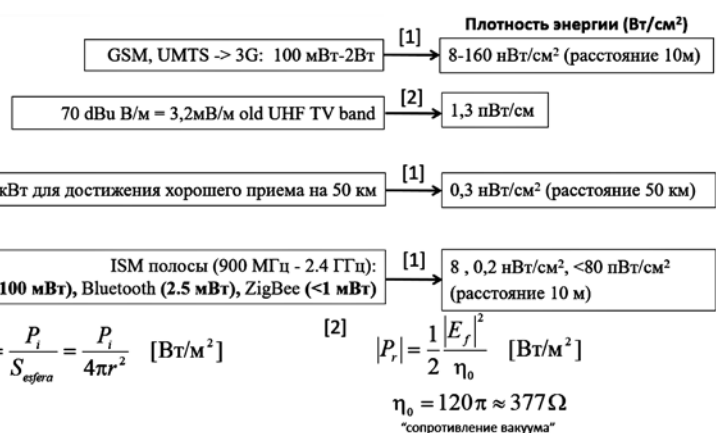
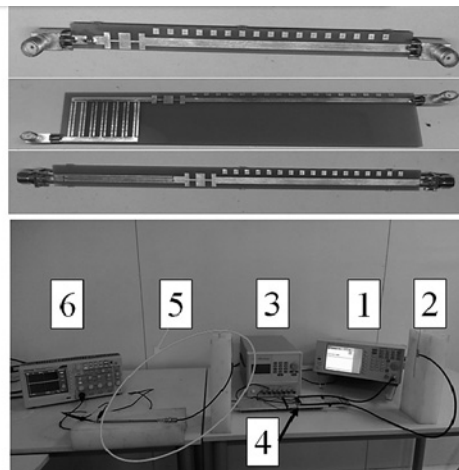
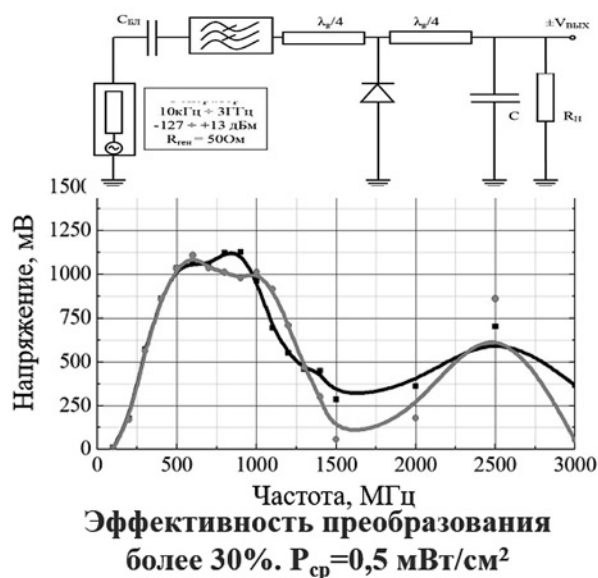


Рис. 5. Энергетический потенциал искусственных техногенных источников радиоэфира



Стенд для тестирования ректенны:
 1 – генератор Agilent N9310A 10кГц ÷ 3ГГц;
 2 – передающая дипольная антенна 900МГц;
 3 – источник питания постоянного тока Agilent U8031A 0-30В, 6А/5В, 3А
 4 – усилитель RA13H5891MA класс А напряжение питания 12,5В; максимальная выходная мощность 136Вт; диапазон частот 889 ÷ 9150МГц;
 5 – ректенна [приемная дипольная антенна 900МГц, ректенный преобразователь];
 6 – анализатор спектра Agilent Technologies EKA Signal Analyzer N9010A 9кГц ÷ 3,6ГГц

Рис. 6. Техническая реализация и характеристики преобразователя СВЧ энергии

"ЛЭТИ" искусственных рекуператоров техногенных источников энергии иллюстрирует табл. 3.

Гибкие гибридные интеллектуальные микроплатформы

Безопасные конформные энергонезависимые устройства наноэнергетики востребованы на всех уровнях формирования современной интеллектуальной среды. Энергонезависимость индивидуума не только расширяет его возможности, но и обеспечивает эффективную интеграцию в современную интеллектуальную инфотелекоммуникационную среду, в том числе в рамках использования носимых или вживляемых биомедицинских устройств.

Эволюция персонифицированных носимых конформных интеллектуальных сенсорных и нефармакологически корректирующих систем должна быть гармонизирована с адекватными системами энер-

Сравнительные характеристики искусственных и техногенных рекуператоров энергии

№	Преобразователь	КПД	Плотность мощности	Особенности
1	Солнечный элемент	15...25 %	0,1 Вт/см ²	Зависимость от времени суток и местоположения
2	ИК фотопреобразователь (направленный, лазерный)	5...40 %	0,3...3 Вт/см ²	Зависимость от поглощения излучения в атмосфере
3	Ректенный преобразователь (узкополосный)	До 40 %	0,5 мВт/см ² *	Определяется мощностью излучателя и расстоянием
4	Ректенный преобразователь (радиоэфирный)	Десятки %	≈1 нВт/см ²	Зависимость от "мощности" радиоэфира и расстояния
5	Термоэлектрический	3...10 %	4 мВт/см ²	Зависимость от разности температур источника теплоты и холодильника
6	Пьезоэлемент	Единицы %	0,6 мВт/см ²	Доминирующие пьезосвойства материала

гообеспечения. Это относится к таким прогрессивным направлениям, как телемедицина и интернет людей, включая:

- умную одежду — пассивный субстрат с размещенными функциональными сенсорными и корректирующими модулями;
- интеллектуальный текстиль — активный гетерогенный субстрат — носитель функциональных свойств;
- искусственную электронную и фотонную кожу — эпидермальные и трансэпидермальные мультифункциональные гибридные интерактивные платформы;
- биоинтегрируемые импланты — идентификаторы, стимуляторы, корректоры состояния, искусственные органы.

В качестве унифицированных платформ, эффективно интегрируемых с рекуперирующими СВЧ источниками энергии [3] в гибком конформном исполнении, были реализованы два типа

интеллектуальных модулей на гибком полимерном базовом субстрате толщиной 120 мкм, отличающихся видом инфокоммуникационного канала (электрический проводной и радиотехнический беспроводной) с возможностью накопления информации в специализированной памяти (рис. 7). Токоразводка, антенны и пассивные компоненты выполнены по технологии каплеструйной 2D-печати, а кристаллы навесных бескорпусных активных компонентов (память, микропроцессоры, RFID-чипы) утончены до 30...75 мкм для обеспечения гибкости конструкции [4].

Материаловедческий базис и технологические решения гибких, эластичных и конформных конструкций обеспечивают простоту интеграции в различные объекты, а также возможность использования высокопроизводительных (в том числе печатных) технологий в целях достижения энергетической и экономической эффективности систем рекуперации энергии нового поколения на основе наноматериалов и нанотехнологий.

Гибкая гибридная наноэнергетика, расширяя возможности индивидуальных, персонифицированных носимых автономных устройств, является неотъемлемой частью современных систем идентификации, индивидуального инфообеспечения и комфорта.

Заключение

В настоящее время разработки целого ряда устройств гибкой гибридной микро- и наноэнергетики достигли стадии промышленного производства, несмотря на технологическую сложность и достаточно высокую себестоимость большинства устройств.

Перспективные научно-инженерные решения сверхминиатюрных устройств для генерации и

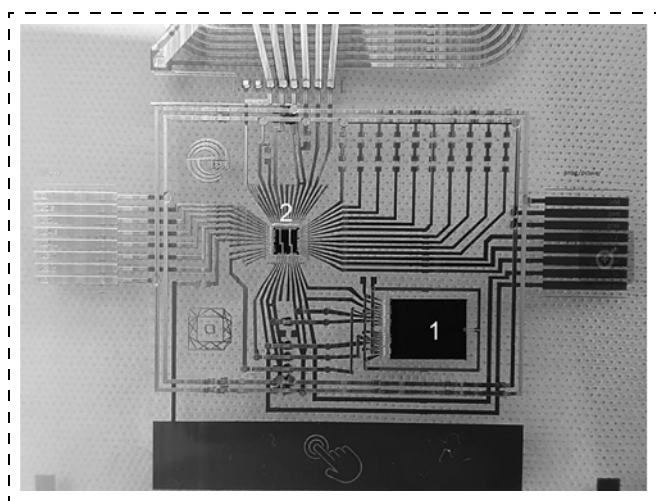


Рис. 7. Гибкая интеллектуальная платформа "ЛЭТИ":

1 — кристалл флэш-памяти; 2 — кристалл микроконтроллера

хранения электроэнергии, включая гибкие солнечные элементы, пьезо-, трибо- и термонаногенераторы, рекуператоры энергии из радиоэфира (ректенны), литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы, а также гибридные интегрированные энергообеспечивающие устройства на их основе расширяют функциональные и физиологические возможности человека и обеспечивают энергонезависимый сенсорно-информационный мониторинг и управление биообъектами в рамках статических и динамических самоорганизующихся сетей.

Конструктивно-функциональные параметры и технологическая унификация современных разработок определяют возможность интеграции устройств рекуперирующей микро- и наноэнергетики в интеллектуальные системы на всех уровнях — от индивидуальных систем до распределенных глобальных объектов интернета вещей.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект № 16-19-00107).

Список литературы

1. **World Energy Outlook** 2015. URL: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/we02015ES_Russian.pdf
2. **Афанасьев П. В., Ильин С. Ю., Лучинин В. В.** Инновационная энергосфера. Рекуперация энергии из окружающей среды // *Наноиндустрия*. 2017. № 3. С. 38—44.
3. **Топталов С. И., Устинов Е. М., Афанасьев П. В., Бохов О. С., Мандрик И. В., Старцев В. А.** Создание антенных печатных модулей каплепечной технологией // *Нано- и микросистемная техника*. 2017. Том. 19, № 8. С. 470—475.
4. **Лучинин В. В., Бохов О. С., Афанасьев П. В., Мандрик И. В., Старцев В. А., Смирнов А. В., Никонова В. А.** Гибкая печатная конформная электроника. Отечественные компетенции и электронные компоненты // *Наноиндустрия*. 2019. Том 12, № 6 (92). С. 22—27.

P. V. Afanasjev, Ph. D., Senior Researcher, e-mail: petr80@inbox.ru, **O. S. Bokhov**, Ph. D., Senior Researcher, e-mail: tech@contractmanufacturing.ru, **S. Yu. Ilyin**, Ph. D., Senior Researcher, e-mail: isust@mail.ru, **V. V. Luchinin**, D. Sc., Prof., Head of Chair, cmid@mail.ru
Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation

Corresponding author:

Afanasjev P. V., Ph. D., Senior Researcher, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: petr80@inbox.ru

Energy Convertors. Conformally Integrated Hybrid Microsystems

Received on December 19, 2019

Accepted on January 24, 2020

The results of experimental studies on the creation of miniature devices for the recovery of energy from the radio air, the environment and the human body are reported. Technical solutions for the integration of energy-saving micro- and nanosystems with smart platforms of flexible printed electronics are presented.

Keywords: energy convertors, microsystems, smart platforms, flexible substrates

For citation:

Afanasjev P. V., Bokhov O. S., Ilyin S. Yu., Luchinin V. V. Energy Convertors. Conformally Integrated Hybrid Microsystems, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 214—219.

DOI: 10.17587/nmst.22.214-219

References

1. **World Energy Outlook** 2015. URL: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/we02015ES_Russian.pdf
2. **Afanasjev P. V., Ilyin S. Yu., Luchinin V. V.** Innovative energy technosphere. Energy recovery from environment, *Nanoindustry*, 2017, vol. 73, no. 3, pp. 38—44.

3. **Toptalov S. I., Ustinov E. M., Afanasiev P. V., Bokhov O. S., Mandrik I. V., Startsev V. A.** Development of Antenna Printed Modules for the Drop-Jet Technologies, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 470—475.
4. **Luchinin V. V., Bokhov O. S., Afanasiev P. V., Mandrik I. V., Startsev V. A., Smirnov A. V., Nikonova V. A.** Flexible printed conformed electronics. Domestic competencies and electronic components, *Nanoindustry*, 2019, vol. 12, no. 6 (92), pp. 22—27.

В. В. Просянюк¹, канд. техн. наук, нач. отдела, e-mail: vvp101250@mail.ru,

И. С. Суворов¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: suvorov_i47@mail.ru,

Б. Ю. Паршиков², гл. специалист, e-mail: only25@rambler.ru,

Н. В. Прудников³, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., e-mail: mzairan@mzairan.ru,

¹ АО "Федеральный научно-производственный центр "Научно-исследовательский институт прикладной химии", г. Сергиев Посад

² ЗАО "Московский научно-исследовательский телевизионный институт", г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме российской академии наук", г. Москва

К ВОПРОСУ О МИНИАТЮРНЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Поступила в редакцию 30.01.2020

Проведены исследования воспламенения, горения и высокотемпературных электрохимических процессов, протекающих в высокотемпературных гальванических элементах миниатюрных резервных источников тока на основе разнородных малогазовых энергетических конденсированных систем с широким спектром функциональных возможностей. Их удельные (объемные и массовые) характеристики могут быть существенно улучшены применением активных наноматериалов.

Ключевые слова: высокотемпературный гальванический элемент, резервный источник тока, энергетические конденсированные системы, миниатюрные источники тока

Введение

Резервные химические источники тока, предназначенные для работы в режиме ожидания, занимают особое место в номенклатуре средств автономной электроэнергетики. Их приводят в действие непосредственно перед использованием [1–6]. В настоящее время в РФ все шире применяют резервные источники тока на основе энергетических конденсированных систем (ЭКС), которые обеспечивают прямое преобразование химической энергии электродных композиций в электрическую энергию в режиме горения. Их высокотемпературные гальванические элементы (ВГЭ) представляют собой тонкие (~1 мм) многослойные (2–5) заряды из разнородных малогазовых ЭКС, продукты сгорания которых сохраняют размеры и форму исходных образцов, выполняют функции электродов и электролита, что дает возможность генерирования электрического тока [7–10]. Они могут быть выполнены миниатюрными (объем до 0,5 см³, диаметр до 10 мм), адаптированы к конкретным геометрическим формам конструкционных (несущих) элементов бортовой аппаратуры, размещены в любом удобном для потребителя поло-

жении, в том числе в изделиях микросистемной техники.

1. Особенности резервных источников тока на основе ЭКС

Эффективность резервных источников тока на основе ЭКС определяется исключительно высокой вероятностью воспламенения и сгорания ВГЭ от штатных средств инициирования в условиях интенсивного отвода теплоты из зоны горения (между металлическими токоотводами). Они работают как при разрежении, так и при избыточном давлении, при температурах от –60 до +85 °С. ВГЭ могут представлять собой эластичные или жесткие диски, шайбы, квадраты, прямоугольники и т. д. Их прочность достаточна для размещения набора ВГЭ (батарей) внутри изделий без собственного корпуса. Это позволяет использовать с максимальной полнотой свободный объем бортовой аппаратуры современных и перспективных потребителей электрической энергии, уменьшить время активации источников тока до $\leq 0,05$ с. Они в 3–4 раза дешевле ближайших аналогов — термохимических источников тока (ТХИТ) с подобными характеристиками. Управляющие и информационно-энерге-

тические системы на их основе могут содержать электрические, электронные и электромеханические устройства, замедлители, воспламенители, нагреватели, средства инициирования и т. д., что придает качественно новые свойства и возможности устройствам на их основе. Вероятность выполнения требований по токовым характеристикам определяется конструктивными схемами, массогабаритными параметрами ВГЭ и их батарей в зависимости от областей применения и назначения.

Резервные химические источники тока на основе ВГЭ из двухслойных зарядов, содержащих электролитный материал (например, фторид лития), имеют высокую мощность и импульсный характер работы (≤ 1 с). Они наиболее эффективны для задействования электрических средств инициирования и мощных потребителей, зарядки накопителей электрической энергии (конденсаторов) с низким внутренним сопротивлением.

ВГЭ источников тока, предназначенных для длительного питания преимущественно слабых потребителей, содержат сепараторы, выполненные из одного или нескольких элементов на основе ЭКС или электролита, исключаящих электронный контакт между электродами (электролитный материал может быть выполнен из эвтектической смеси солей с загустителем расплава).

В нашей работе [7] подтверждена возможность применения резервных химических источников тока на основе ВГЭ для оперативной зарядки суперконденсаторов (СК) нового поколения, электроды которых выполнены из нанопористых углеродных материалов с удельной поверхностью до $1000...3000 \text{ м}^2/\text{г}$, и их батарей при температуре окружающей среды $\pm 60^\circ\text{C}$ за $2...5$ с. Приведены характеристики гибридных источников питания (ГИП) на их основе с емкостью до $1...10\,000 \text{ Ф}$, которые не боятся коротких замыканий и способны отдавать потребителям большие мощности [11–13].

2. Воспламенение и горение тонких ВГЭ

Исследование процессов воспламенения и горения тонких многослойных композиций с легкоплавким инертным компонентом, представляющих собой электрохимические системы, является актуальной задачей как для создания батарей ВГЭ (резервных источников тока), так и для получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) многослойных композитов различного назначения [14–18].

Процессы воспламенения и сгорания ВГЭ обусловлены тем, что значительная часть теплоты, подводимой для зажигания, расходуется на плавление электролитного материала и нагрев металлических токоотводов. Это увеличивает времена зажигания и выхода волны горения на установившийся режим. Электролитный материал плавится тем быстрее, чем меньше температура его плавления и размеры частиц. Это приводит к изменению кинетики химического превращения, теплопроводности и плотности систем. Наличие электролита существенно уменьшает скорость горения тонких зарядов (ВГЭ) из ЭКС и сужает пределы горючести, так как уменьшается калорийность, а выделение теплоты, затраченной на плавление добавки, происходит при кристаллизации расплава после прохождения фронта высокотемпературных реакций.

На процессы воспламенения и безгазового горения ВГЭ и их батарей оказывают существенное влияние как количество электролитного материала, так и наличие в нем летучих примесей. Модифицированный электролит, содержащий меньше летучих примесей, оказывает незначительное влияние на процессы воспламенения и горения.

В условиях интенсивного отвода теплоты из зоны горения (между металлическими токоотводами) иницирующий импульс воспринимают как боковые поверхности тонких многослойных зарядов (ВГЭ), так и металлических токоотводов. Чем больше отношение толщины токоотводов к толщине ВГЭ и чем больше их плотность, тем более мощным должен быть воспламенитель. Например, при удельной мощности теплового иницирующего импульса $\geq 500 \text{ Вт/см}^2$ время задержки воспламенения зарядов из смеси циркония с барьером хромовокислым или оксидом меди и волокнистым асбестом хризотилowym толщиной $0,5...0,8 \text{ мм}$ не превышает $0,01 \text{ с}$.

Решение задачи о гарантированном воспламенении ВГЭ контактным тепловым воздействием (горячей стенкой) позволило обеспечить возможность задействования резервных источников тока на основе ЭКС через корпус. Это техническое решение гарантирует временные интервалы (замедление) от 1 до 10 с, заданную последовательность работы элементов огневых и электрических цепей у потребителя. Диаметр устройств $8...50 \text{ мм}$, высота $8...200 \text{ мм}$.

Процесс зажигания зарядов из малогазовых ЭКС накаливаемой поверхностью имеет ряд особенностей. Заряд, контактирующий с поверх-

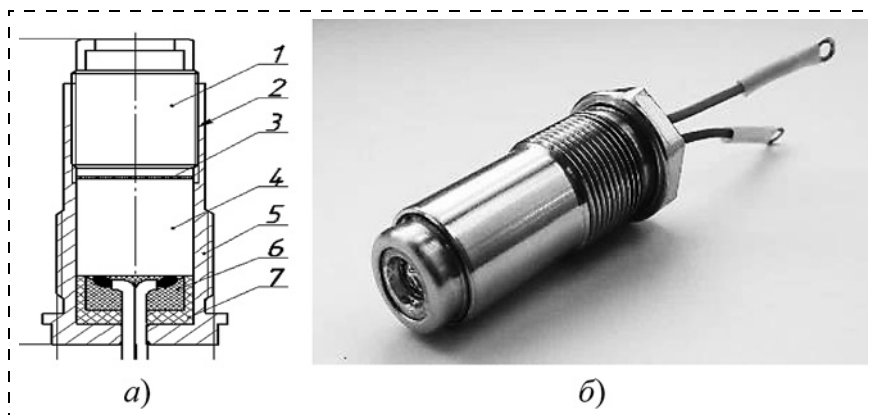


Рис. 1. Конструктивная схема устройства с задействованием от корпуса (накаленной поверхности) (а), где 1 — замедлитель; 2 — герметик УГ-6; 3 — заряд из воспламенительной ЭКС; 4 — источник тока; 5 — корпус устройства; 6 — компаунд К-153к; 7 — упор; внешний вид устройства (б)

ностью, нагревается и частично реагирует, затем образуется нестационарный фронт горения, который стабилизируется после сгорания прогретого слоя. Поступающая от горячей стенки (корпуса) теплота увеличивает температуру и скорость горения заряда. По мере удаления фронта от поверхности тепловой поток в зону горения уменьшается, а скорость горения стремится к стационарному значению. В работах [19, 20] отмечено, что вследствие естественной шероховатости накаленной (воспламеняющей) поверхности и выделяющихся газообразных продуктов заряд неплотно прилегает к поверхности, что может быть дополнительной нестационарной преградой на пути потока теплоты. Появление газовой прослойки приводит к ухудшению условий передачи теплоты и замедляет рост температуры заряда. Стабильность нагрева корпуса замедлителя в разработанном устройстве до температуры самовоспламенения зарядов при температуре окружающей среды $\pm 60^\circ\text{C}$ обеспечена их рецептурами и массой. Конструктивная схема устройства с задействованием от нагретого корпуса (накаленной поверхности) приведена на рис. 1, а, а внешний вид — на рис. 1, б.

3. Высокотемпературные электрохимические процессы в ВГЭ

Генерирование электрического тока становится возможным после сгорания ВГЭ и плавления содержащегося в нем электролитного материала. Скорость протекания этих процессов можно оценить экспериментально по изменению их электропроводности при сгорании, так как продукты сгорания электропроводны.

Измерение силы тока, проходящего через сгорающие или нагреваемые элементы ВГЭ, в условиях, имитирующих источник тока, позволяет оценить влияние скоростей горения анодных (ПНА), катодных (ПНК), воспламенительных (ПНВ) и плавления электролитных элементов (ЭЭ) на время активации источников тока. Схема установки приведена на рис. 2. Типовые осциллограммы изменения силы тока, проходящего через продукты сгорания или расплав электролитного элемента ВГЭ, приведены на рис. 3.

Как следует из рис. 3, время достижения максимального значения силы тока (проводимости) продуктов сгорания ПНА, ПНВ и ПНК значительно меньше, чем у ЭЭ, размещенного между фольговыми металлическими токоотводами, на-

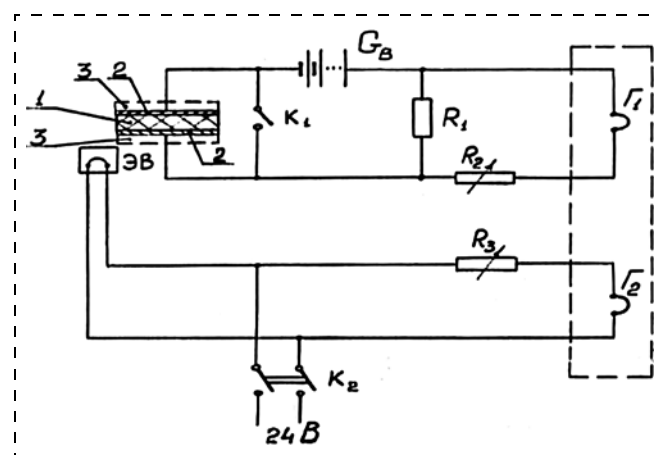


Рис. 2. Схема установки для определения электропроводности продуктов сгорания элементов ВГЭ:

1 — исследуемый элемент; 2 — электроды; 3 — нагревательные элементы; R_1, R_2, R_3 — сопротивления; K_1, K_2 — переключатели; G_1, G_2 — гальванометры осциллографа; G_B — источник постоянного тока; ЭВ — электровоспламенитель

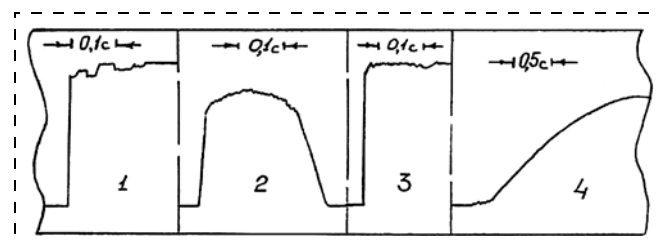
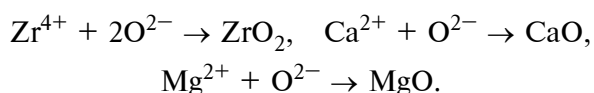


Рис. 3. Типовые осциллограммы изменения силы тока, проходящего через сгорающие или нагреваемые элементы ВГЭ: 1 — ПНА; 2 — ПНВ; 3 — ПНК; 4 — ЭЭ

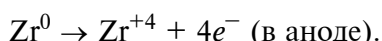
греваемыми с двух сторон. Время активации источника тока может быть уменьшено применением легкоплавкого электролитного материала.

Появление электролитного расплава обеспечивает возможность протекания сопряженных электрохимических реакций [21, 22]. Например, в ВГЭ с анодом на основе циркония и катодом на основе оксида меди при генерировании электрического тока в электролитный расплав непрерывно поступают с анода ионы циркония, а с катода — ионы кислорода. Возникают градиенты концентраций ионов, обеспечивающие их диффузию от электрода к электроду. Значительному увеличению количества ионов циркония в электролитном расплаве препятствуют достаточно низкие температуры сублимации (908 °С) и кипения образующегося тетрафторида циркония (912 °С), а также поступление в электролит отрицательных ионов кислорода из оксидного катода. При этом следует ожидать образования в расплаве тугоплавких оксидов циркония, кальция и магния по реакциям

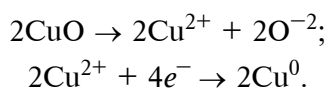


Появление этих соединений ограничивает возможности вытекания расплава, так как это равнозначно введению тугоплавких загустителей. Вместе с тем связывание ионов кальция и магния в тугоплавкие соединения нарушает эвтектическое соотношение фторидных солей, что ведет к росту температуры плавления электролита и уменьшает время генерирования электрического тока.

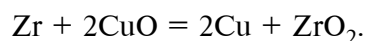
При протекании электрохимических реакций в наборе ВГЭ электроны, обладающие большим запасом энергии на валентных уровнях активного анодного материала (металла), переходят по замкнутой внешней цепи на электронные уровни конечных продуктов реакции активного катодного материала (окислителя) с меньшим запасом энергии. Электроны во внешнюю цепь поставляет в данном случае цирконий, а принимают их ионы оксида меди. Закономерности протекания основных токообразующих процессов можно выразить сопряженными электродными реакциями:



Основные катодные реакции:



Суммарная реакция:



Коэффициент использования активных электродных масс представляет собой отношение фактической электрической энергии, генерируемой при определенном режиме разряда источника тока, к теоретическому значению. По закону Фарадея заряд электричества, проходящего через электрохимическую ячейку, определяется количеством прореагировавших веществ и их характеристиками. При эквивалентном соотношении горючего и окислителя по цепи проходит заряд $n \cdot F$, где F — число Фарадея, равное 96 485 Кл/моль (26,8 А · ч/моль), а n — стехиометрическое число электронов, участвующих в электрохимических процессах окисления и восстановления.

В данном случае при взаимодействии одного моля циркония (91,2 г) с двумя молями оксида меди (159,0 г) возможно генерирование заряда $4 F$, т. е. 385 940 Кл (107,2 А · ч). Теоретический удельный расход реагентов на единичное количество электричества (на 1 А · ч) составляет 0,85 г/(А · ч) циркония и 1,48 г/(А · ч) оксида меди (на электрохимическое окисление 1 г циркония необходимо 1,74 г оксида меди). Теоретический удельный расход циркония на генерирование 1 Кл электричества (1 А · с) составляет $2,36 \cdot 10^{-4}$ г, а удельный расход оксида меди на 1 Кл составляет $4,1 \cdot 10^{-4}$ г.

Например, источник тока импульсного действия из 20 ВГЭ на нагрузке 1 Ом генерирует 26,2 А · с. Общая масса циркония в анодных элементах 0,61 г (содержание циркония в ПНА 29 %). Соответственно 0,61 г циркония может генерировать 2581,4 Кл, а полнота превращения химической энергии ЭКС в электрическую энергию при этом составляет $26,2/2581,4 \sim 1,0$ %.

Особенность источников тока на основе ВГЭ в том, что электрохимические процессы протекают между *продуктами сгорания* ВГЭ, которые содержат $\leq 0,5$ массы исходных активных электродных материалов, так как их значительная часть расходуется при сгорании на нагрев и плавление электролита. Остальная часть горючего и окислителя в продуктах сгорания электродов обеспечивает протекание высокотемпературных электрохимических процессов, в результате чего происходит генерирование электрического тока. По этой причине состав и структура электродных элементов ВГЭ после сгорания изменяются самым существенным образом. Электроды ВГЭ

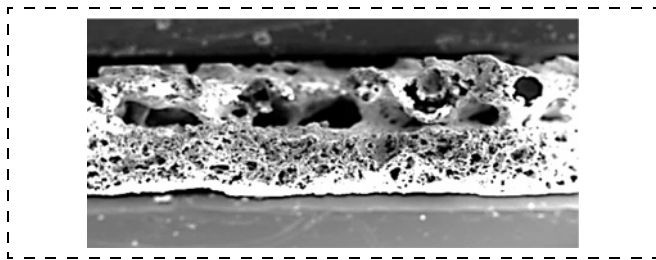


Рис. 4. Продукты сгорания ВГЭ

выполнены из гомогенизированных смесей тонкодисперсных горючего, окислителей и связующего (волокнуистого асбеста). Продукты сгорания ВГЭ представляют собой "застывшую пену", что увеличивает внутреннее сопротивление ВГЭ и источников тока, капсулирует активные материалы в продуктах сгорания, существенно снижая этим полноту превращения (рис. 4, катод сверху).

В лучших тепловых химических источниках тока (ТХИТ), где анод — металл, а катод — окислитель, ВГЭ практически не меняют исходных размеров и формы [5, 22], а полнота превращения химической энергии электродных композиций в электрическую энергию составляет ~15 %.

Полнота использования активных токообразующих электродных масс существенно зависит от конструктивных особенностей источников тока и условий функционирования. Она характеризует экономичность электрохимических систем (электродных и электролитных материалов), оказывает влияние на себестоимость источников тока, является резервом повышения их тактико-технических характеристик. Назначение конструкции заключается в обеспечении условий для наиболее эффективного протекания электрохимических процессов и питания потребителей электрической энергии: отвод тока из реакционных зон к токовыводам с минимальными омическими потерями; исключение утечек тока; равномерная работа всех ВГЭ; механическая прочность в условиях транспортировки и применения; герметичность и т. д. Большое значение имеет соотношение количеств электродных и электролитных масс. Избыток любого из компонентов при прочих равных условиях является балластом.

Во всех химических источниках тока фактический коэффициент превращения химической энергии в электрическую существенно меньше теоретического значения. Это связано с тем, что компоненты электрохимических систем содержат примеси (не являются абсолютно чистыми). Поляризация электродов ухудшает условия про-

текания электрохимических реакций и снижает полноту использования реагентов. Кроме того, они расходуются на протекание побочных (число химических) реакций.

Вместе с тем исследования, разработка и производство резервных источников тока направлены не на получение дешевой электроэнергии, а для автономного энергоснабжения бортовой аппаратуры объектов, предназначенных для работы в экстремальных условиях, стоимость которых находится вне экономических расчетов.

Экспериментально установлено, что при сгорании на воздухе анодного элемента без электролита окислитель (оксид меди) полностью восстанавливается до чистого металла. Цирконий превращается в диоксиды α -ZrO₂ и β -ZrO₂ и нестехиометрический оксид ZrO_{0,38}. Кроме названных оксидных модификаций присутствуют интерметаллидные фазы ZrCu и Cu₁₀Zr₇, а также оксинитрид циркония ZrON — продукты взаимодействия избыточного циркония с медью, кислородом и азотом воздуха (рис. 5).

При сгорании катодного элемента без электролита цирконий полностью превращается в диоксиды β -ZrO₂ и α -ZrO₂. Активный катодный материал (оксид меди) в этом случае полностью восстанавливается до монооксида (при разрезении). При сгорании в нормальных условиях (на воздухе) происходит частичное окисление полученного продукта до двухвалентного оксида меди (рис. 6).

Увеличению полноты превращения химической энергии электродных композиций ПИТ в электрическую энергию способствуют:

— повышение доли активных электродных материалов в продуктах сгорания ВГЭ, разработка конструктивных и технологических решений,

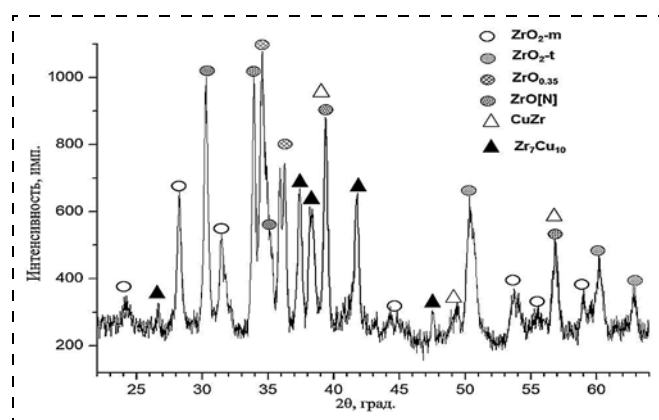


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов сгорания анодного элемента

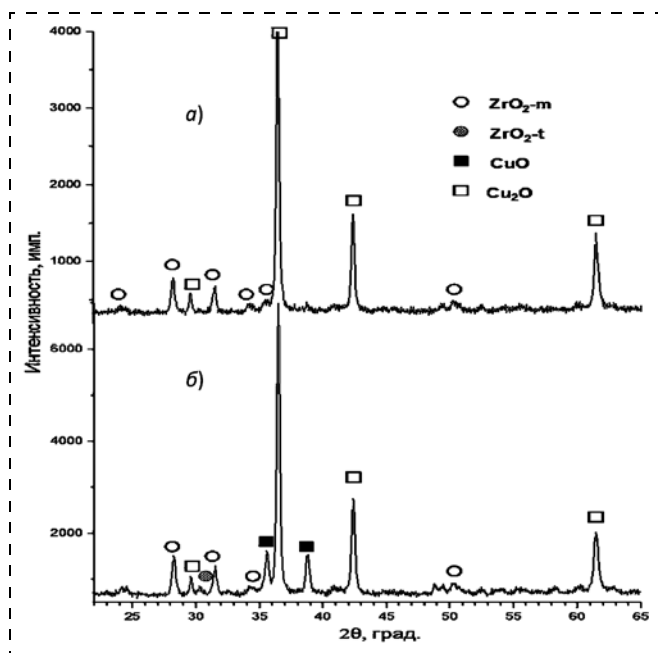


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов сгорания катодного элемента:

a — при разрезании; *б* — на воздухе

обеспечивающих оптимальную структуру электропроводных продуктов сгорания;

- увеличение продолжительности генерирования тока применением легкоплавких электролитных материалов с максимальной ионной проводимостью;

- оптимизация схем подключения электродных элементов в ВГЭ, их в блоки, а блоков в батареи;

- совершенствование технологических приемов подготовки электродных, электролитных и вспомогательных материалов (в том числе путем их модифицирования);

- минимизация внутреннего сопротивления источника тока за счет применения токоотводов из максимально тонких электропроводных тугоплавких материалов, не образующих диэлектрических оксидных пленок, уплотнение ВГЭ и опрессовка их набора (батареи) в целях сохранения качества электрических контактов после задействования источника тока и уменьшения пористости продуктов сгорания.

Заключение

Батареи ВГЭ из разнородных малогазовых ЭКС (источники тока) предназначены, прежде всего, для комплектации бортовой аппаратуры устройств, функционирующих в экстремальных условиях. Выявленные особенности воспламенения, горения и генерирования электрического

тока позволяют полностью реализовать их потенциальные возможности.

Список литературы

1. Денискин А. Г. Резервные тепловые источники тока. Этапы развития и перспективы // Автономная энергетика. 2014. № 5. С. 46—51.
2. Афанасьев А. С., Болдырев М. А., Халютин С. П. Анализ номенклатуры химических источников тока, применяемой в объектах специального назначения // Электропитание. 2018. № 1. С. 40—49.
3. Linden D., Reddy T. Handbook of batteries. London: McGraw-Hill, 2014. 4d ed.
4. Guidotti R. A., Masset P. Thermally activated ("thermal") battery technology // Journal of Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 1443—1449.
5. Кукоз Ф. И., Труш Ф. Ф., Кондратенков В. И. Тепловые источники тока. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета. 1989. 175 с.
6. Дабынов Б. М. Резервные источники тока на основе пиротехнических материалов. Дисс. ... д-ра философии. Алматы: КНУ им. Аль-Фараби, 2017. 93 с.
7. Просянюк В. В., Паршиков Б. Ю., Прудников Н. В., Суворов И. С. Миниатюрные резервные источники питания на основе энергетических конденсированных систем // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21, № 6. С. 337—384.
8. Вагонов С. Н., Просянюк В. В., Суворов И. С. и др. Резервные источники тока на основе энергетических конденсированных систем // Итоги науки. Выпуск 21. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам новых технологий (глава 5). М.: РАН, 2015. С. 94—117.
9. Просянюк В. В., Сигейкин Г. И., Суворов И. С., Колединский Г. М. Миниатюрные резервные средства автоматики на основе высокотемпературных гальванических элементов // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 5. С. 29—31.
10. Чернов В. А., Леонова Е. А., Степанов В. А. и др. Разработки наноструктурированных преобразователей энергии вторичных электронов для создания миниатюрных источников тока // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 2. С. 57—64.
11. Popel O. S., Tarasenko A. B. Hybrid Electric Energy Storages: Their Specific Features and Application (Review) // Thermal Engineering. 2018. P. 266—281.
12. Xin Feng, Jing Ning, Dong Wang, Jincheng Zhang, Yue Hao. All-solid-state planner micro-supercapacitor based on graphene/NiOOH/Ni(OH)₂ via mask-free patterning strategy // J. of Power Sources. 2019. Vol. 418. P. 130—137.
13. Wen Zhao, Lu Wei, Qiangang Fu, Xin Guo. High-performance, flexible, solid-state micro-supercapacitors based on printed asymmetric interdigital electrodes and bio-hydrogel for on-chip electronics // J. of Power Sources. 2019. Vol. 422. P. 73—83.
14. Полетаев А. В., Ковалев Д. Ю., Кулиш М. И. и др. Экспериментальное исследование электрических и оптических явлений, возникающих в процессе горения двухслойных энергетических конденсированных систем // Перспективные материалы. 2015. № 3. С. 72—78.
15. Баринов В. Ю., Вадченко С. Г., Шукин А. С. и др. Экспериментальное исследование горения трехслойных конденсированных систем // Успехи современной науки. 2016. Т. 11, № 6. С. 7—12.

16. **Barinov V. Yu., Kovalev D. Yu., Vadchenko S. G.** et al. Direct Conversion of Chemical Energy into Electrical Energy in the Combustion of a Thin Three-Layer Charge // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2019. Vol. 55, N. 6. P. 678—685.
17. **Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Безгазовое горение системы термически сопряженных слоев // *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52, № 1. С. 70—75.
18. **Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Влияние плавления инертного компонента и растекания расплава на нестационарные режимы горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва*. 2018. Т. 54, № 1. С. 27—32.
19. **Шкадинский К. Г.** Особенности выхода на установившийся режим горения при зажигании безгазовых составов накаливаемой поверхностью // *Физика горения и взрыва*. 1971. № 3. С. 332—336.
20. **Князева А. Г.** Зажигание конденсированного вещества через отслаивающуюся преграду // *Физика горения и взрыва*. 2001. № 1. С. 53—60.
21. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.** *Электрохимия*. СПб.: Лань. 2015. 672 с.
22. **Bagotskii V. S., Skundin A. M., Volfkovich Yu. M.** *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. 375 p.

V. V. Prosyanyuk, Ph. D., Head of Department, e-mail: vvp101250@mail.ru,
I. S. Suvorov, Ph. D., Leading Researcher, e-mail: suvorov_i47@mail.ru,
 Joint Stock Company Federal Research and Production Center Scientific Research Institute of Applied Chemistry, Sergiev Posad, Moscow Region, 141313, Russian Federation,
B. Yu. Parshikov, Chief Specialist, e-mail: only25@rambler.ru, Closed Joint Stock Company Moscow Research Television Institute, Moscow, 105094, Russian Federation
N. V. Prudnikov, D. Sc., Chief Researcher, e-mail: mzairan@mzairan.ru,
 Federal State Budgetary Institution of Science Interdepartmental Center for Analytical Research in the Field of Physics, Chemistry and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117342, Russian Federation

Corresponding author:

Prosyanyuk V. V., Ph. D., Head of Department, Joint Stock Company Federal Research and Production Center Scientific Research Institute of Applied Chemistry, Sergiev Posad, Moscow Region, 141313, Russian Federation, e-mail: vvp101250@mail.ru

To the Question of Miniature Current Sources Based on Energy Condensed Systems

*Received on January 30, 2020
 Accepted on February 07, 2020*

Standby chemical current sources, which are designed to operate in standby mode, occupy a special place in the range of autonomous power industry facilities. They are activated immediately before use. Currently Russian Federation widely used backup current sources based on energy condensed systems (ECS), which provide for the direct conversion of chemical energy of electrode compositions into electrical energy in the combustion mode. Their high-temperature galvanic cells are thin multilayer charges of heterogeneous low-gas ECS. The products of combustion of multilayer charges preserve the size and shape of the initial samples, perform the functions of electrodes and electrolyte. This makes it possible to generate an electric current. They can be made miniature, can be adapted to specific geometric shapes of structural elements of on-board equipment. They can be placed in any convenient for the consumer site, including microsystem technology products. The article presents results of studies of ignition, combustion and high electrochemical processes, which proceeds in high miniature galvanic cells backup power sources based on heterogeneous low-gas energetic condensed systems with a wide range of functionality. It was found that the specific (volume and mass) characteristics of miniature standby current sources can be significantly improved by the use of active nanomaterials. The features of ignition, combustion, and electric current generation by backup current sources based on condensed energy systems are revealed. New knowledge allows us to more fully realize the potential capabilities of new current sources.

Keywords: high-temperature cell, standby current source, energy condensed systems

For citation:

Prosyanyuk V. V., Suvorov I. S., Parshikov B. Yu., Prudnikov N. V. To the Question of Miniature Current Sources Based on Energy Condensed Systems, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 220—227.

DOI: 10.17587/nmst.22.220-227

References

1. Deniskin A. G. Rezervnye teplovye istochniki toka. Etapy razvitiya i perspektivy, *Avtonomnaya energetika*, 2014, no. 5, pp. 46–51 (in Russian).
2. Afanasyev A. S., Boldyrev M. A., Khalyutin S. P. Analiz nomenklatury himicheskikh istochnikov toka, primenyaemoj v ob'ektah special'nogo naznacheniya, *Elektropitanie*, 2018, no. 1, pp. 40–49 (in Russian).
3. Linden D., Reddy T. Handbook of batteries. — London: McGraw-Hill. 2014. 4d ed.
4. Guidotti R. A., Masset P. Thermally activated ("thermal") battery technology, *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 1443–1449.
5. Kukoz F. I., Trush F. F., Kondratenkov V. I. Teplovye istochniki toka. Rostov-na-Donu, Izd. Rostovskogo universiteta, 1989, 175 p. (in Russian).
6. Dabynov B. M. Rezervnye istochniki toka na osnove pirotekhnicheskikh materialov. Diss. ... d-ra filosofii. Almaty: KNU im. Al'-Farabi, 2017, 93 p. (in Russian).
7. Prosyanyuk V. V., Parshikov B. Yu., Prudnikov N. V., Suvorov I. S. Miniaturnye rezervnye istochniki pitaniya na osnove energeticheskikh kondensirovannykh sistem, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 6, pp. 337–384 (in Russian).
8. Vagonov S. N., Prosyanyuk V. V., Suvorov I. S. et al. Rezervnye istochniki toka na osnove energeticheskikh kondensirovannykh sistem, *Itogi nauki. Vypusk 21. Izbrannye trudy Vserossijskoj konferencii po problemam novykh tekhnologij (glava 5)*, Moscow, RAN, 2015, pp. 94–117 (in Russian).
9. Prosyanyuk V. V., Sigekhin G. I., Suvorov I. S., Koledinskij G. M. Miniaturnye rezervnye sredstva avtomatiki na osnove vysokotemperaturnykh gal'vanicheskikh elementov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2009, no. 5, pp. 29–31 (in Russian).
10. Chernov V. A., Leonova E. A., Stepanov V. A. et al. Razrabotki nanostrukturirovannykh preobrazovatelej energii vtorichnykh elektronov dlya sozdaniya miniaturnykh istochnikov toka, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2015, no. 2, pp. 57–64 (in Russian).
11. Popel O. S., Tarasenko A. B. Hybrid Electric Energy Storages: Their Specific Features and Application (Review), *Thermal Engineering*, 2018, pp. 266–281.
12. Xin Feng, Jing Ning, Dong Wang, Jincheng Zhang, Yue Hao. All-solid-state planner micro- supercapacitor based on graphene / NiOOH / Ni (OH)₂ via mask-free patterning strategy, *J. of Power Sources*, 2019, vol. 418, pp. 130–137.
13. Wen Zhao, Lu Wei, Qiangang Fu, Xin Guo. High-performance, flexible, solid-state micro-supercapacitors based on printed asymmetric interdigital electrodes and bio-hydrogel for on-chip electronics, *J. of Power Sources*, 2019, vol. 422, pp. 73–83.
14. Poletaev A. V., Kovalev D. Yu., Kulish M. I. et al. Eksperimental'noe issledovanie elektricheskikh i opticheskikh yavlenij, vznikayushchih v processe gorenija dvuhslonnykh energeticheskikh kondensirovannykh sistem, *Perspektivnye materialy*, 2015, no. 3, pp. 72–78 (in Russian).
15. Barinov V. Yu., Vadchenko S. G., Shchukin A. S. et al. Eksperimental'noe issledovanie gorenija tryohslonnykh kondensirovannykh sistem, *Uspekhi sovremennoj nauki*. 2016, vol. 11, no. 6, pp. 7–12 (in Russian).
16. Barinov V. Yu., Kovalev D. Yu., Vadchenko S. G. et al. Direct Conversion of Chemical Energy into Electrical Energy in the Combustion of a Thin Three-Layer Charge, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2019, vol. 55, no. 6, pp. 678–685.
17. Prokofev V. G., Smolyakov V. K. Bezgazovoe gorenie sistemy termicheski sopryazhyonnykh slojov, *Fizika gorenija i vzryva*, 2016, vol. 52, no. 1, pp. 70–75 (in Russian).
18. Prokofev V. G., Smolyakov V. K. Vliyanie plavlenniya inertnogo komponenta i rastekaniya rasplava na nestacionarnye rezhimy gorenija bezgazovykh sistem, *Fizika gorenija i vzryva*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 27–32 (in Russian).
19. Shkadinskij K. G. Osobennosti vyhoda na ustanovivshijsya rezhim gorenija pri zazhiganih bezgazovykh sostavov nakal'yonnoj poverhnost'yu, *Fizika gorenija i vzryva*, 1971, no. 3, pp. 332–336 (in Russian).
20. Knyazeva A. G. Zazhiganie kondensirovannogo veshchestva cherez otslaivayushchuyusya pregradu, *Fizika gorenija i vzryva*, 2001, no. 1, pp. 53–60 (in Russian).
21. Damaskin B. B., Petriy O. A., Tsirlina G. A. Elektrokhimiya. Saint Petersburg, Lan, 2015, 672 p. (in Russian).
22. Bagotskii V. S., Skundin A. M., Volfkovich Yu. M. Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors, *New Jersey: John Wiley & Sons*, 2015, 375 p.

УДК 621.382

DOI: 10.17587/nmst.22.227-240

Д. Л. Гнатюк, канд. техн. наук, зав. лаб., С. Л. Крапухина, аспирант,
А. П. Лисицкий, канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, П. П. Мальцев, д-р техн. наук,
науч. руководитель института,
Федеральное государственное автономное научное учреждение
Институт сверхвысококачественной полупроводниковой электроники имени В. Г. Мокерова
Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН), isvch@isvch.ru

ОБЗОР ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОЛИТНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ УСИЛИТЕЛЕЙ НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ ДЛЯ ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ 80...100 ГГц

Поступила в редакцию 05.02.2020

В обзоре рассмотрены варианты построения монолитных интегральных схем для миллиметрового диапазона длин волн, являющегося привлекательным для применения в системах связи и радиолокации. Особое внимание уделено возможности использования нитрида галлия в микросхемах.

Ключевые слова: миллиметровый диапазон длин волн, монолитные интегральные схемы, кремний, фосфид индия, нитрид галлия, карбид кремния, радиолокация

Миллиметровый диапазон длин волн является чрезвычайно привлекательным для применения в системах связи. Причины этого заключаются, прежде всего, в таких факторах, как увеличение объема и скорости передачи информации, высокое усиление антенн при малой их апертуре и повышенная помехозащищенность канала связи.

Использование нитридных гетероструктур обеспечивает потенциальные преимущества по сравнению с традиционными изделиями на арсениде галлия, благодаря большой ширине запрещенной зоны нитрида галлия (3,4 эВ), в том числе в части обеспечения более высоких электрической прочности, мощности, стойкости к воздействию внешних и специальных факторов, интеграции элементов на кристалле.

Не случайно ведущими европейскими организациями в аэрокосмической отрасли нитридные гетероструктуры были выбраны в качестве основного технологического направления для со-

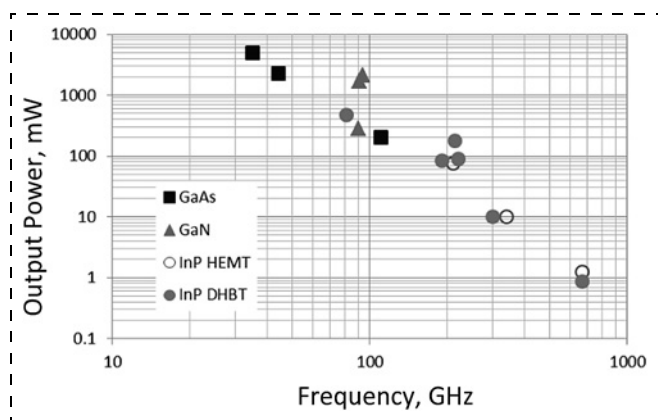


Рис. 1. Сравнение достигнутой мощности в зависимости от частоты для различных структур

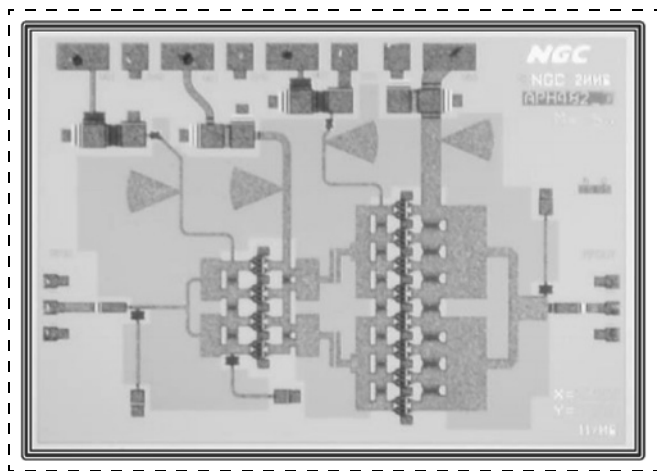


Рис. 3. Топология МИС УМ фирмы Northrop Grumman Systems Corporation

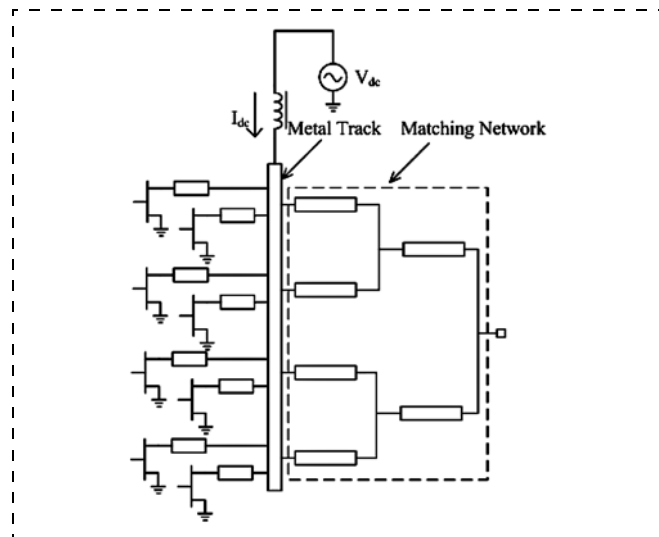


Рис. 4. Шлейфовая модель выходного каскада УМ

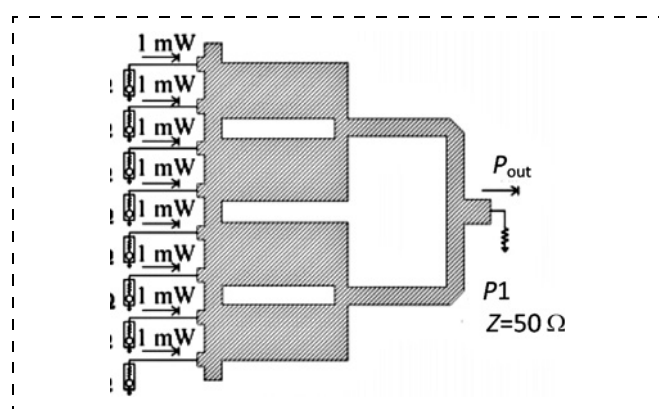


Рис. 5. Модель сумматора с параллельным соединением входов

здания следующего поколения радиолокационной аппаратуры и ее компонентов, в том числе усилителей высокой мощности и приемо-передающих модулей.

Мощности в доли ватт, которые реализованы в монолитных интегральных схемах (МИС) усилителей мощности (УМ) W -диапазона (80...100 ГГц), недостаточны для большинства применений в каналах связи и локации. Поэтому актуальной является задача повышения мощности и как возможное решение — суммирование мощности отдельных кристаллов (чипов).

Наибольший уровень мощности МИС среди используемых материалов обеспечивают нитридные структуры (рис. 1) [1].

В работе [2] проведено сравнение потенциально достижимых характеристик в координатах мощность—частота (рис. 2, см. четвертую сторону обложки). Показано, что нитридные структуры имеют существенно большую мощность в W -диапазоне.

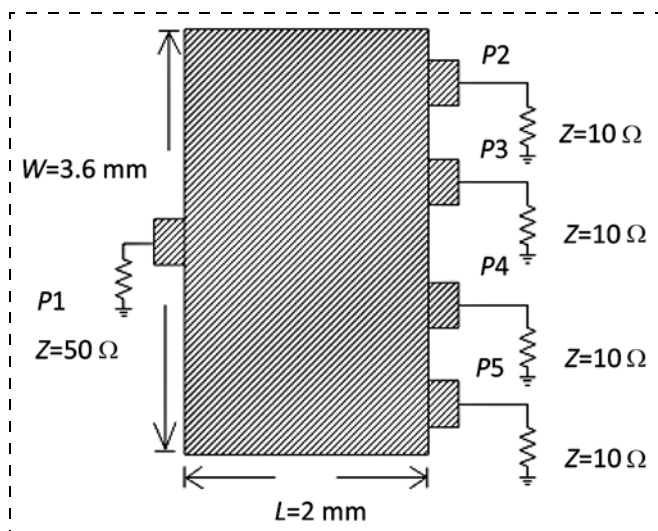


Рис. 6. Модель сумматора вида "общий шлейф со многими входами"

В настоящее время ряд фирм серийно производит МИС УМ W -диапазона [3]. В частности, фирма *Northrop Grumman Systems Corporation* предлагает МИС УМ со следующими параметрами: полоса 92...96 ГГц; выходная мощность 25 дБм; линейный коэффициент усиления 7,5 дБ, размеры $2,3 \times 1,6$ мм (рис. 3).

В задачах локации для суммирования мощности отдельных МИС в W -полосе находят при-

менение волноводные сумматоры, достоинством которых являются малые потери. В частности, описано суммирование сигналов от четырех усилителей с итоговой мощностью 3 Вт с полной полосой диапазона 75...220 ГГц [4].

Усилители мощности W -диапазона, как и в более низких диапазонах, строят по известной схеме — многокаскадной с параллельным суммированием мощности параллельно включенных транзисторных ячеек, по схеме распределенного усилителя мощности. В работе [5], посвященной разработке усилителей мощности W -диапазона, рассмотрены методики определения размеров согласующих шлейфов для многокаскадной схемы (рис. 4), и что существенно, рассмотрена методика синтеза сумматора-шлейфа вида, приведенного на рис. 5, с параллельным соединением входов, и сумматора вида "общий шлейф со многими входами" (рис. 6). Пример синтезируемой структуры усилителя в целом показан на рис. 7.

Данные принципы реализованы в GaAs МИС вида, показанного на рис. 8 [6]. Выходной сумматор построен как сумматор-шлейф с параллельным соединением входов при коэффициенте усиления 23,6 дБ в полосе 92...106 ГГц (рис. 9). Получена мощность 23,6 дБм в полосе 92...106 ГГц.

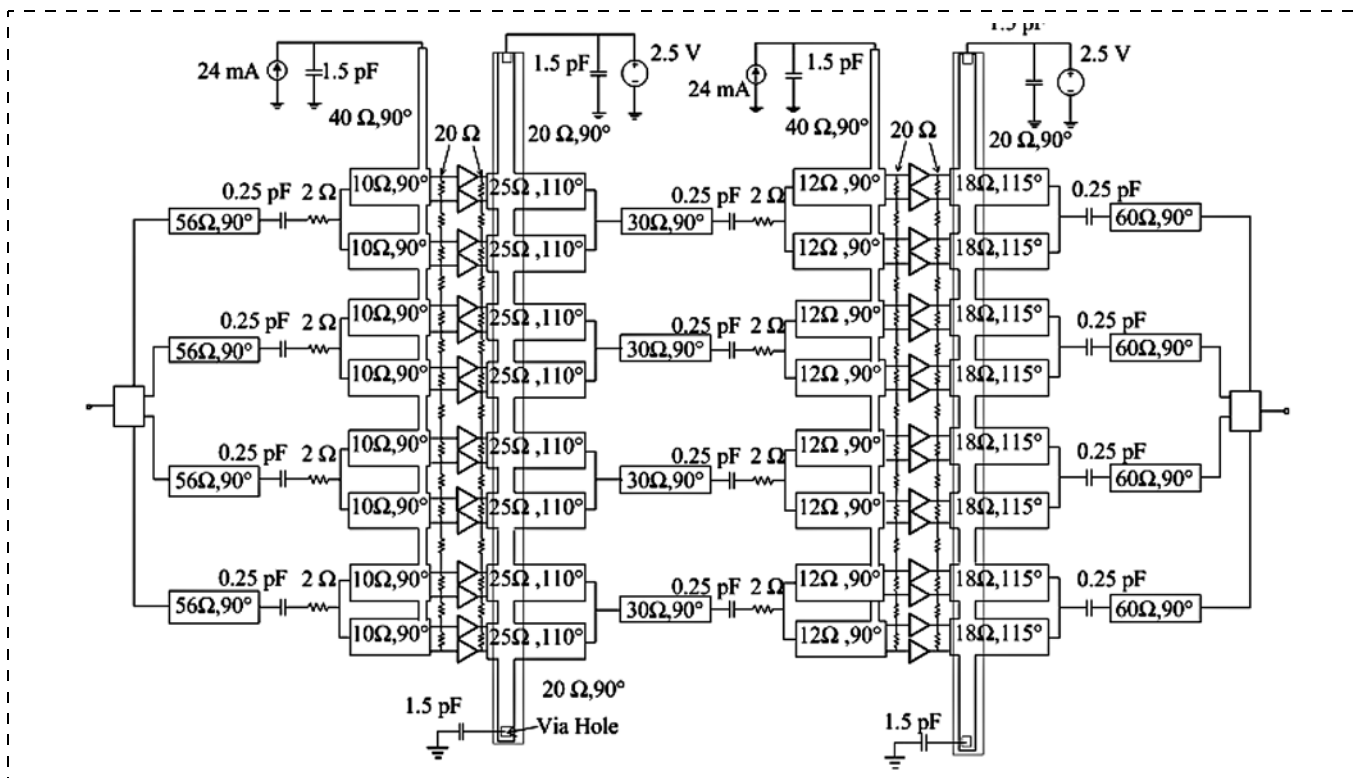


Рис. 7. Шлейфовая модель синтезируемой структуры усилителя

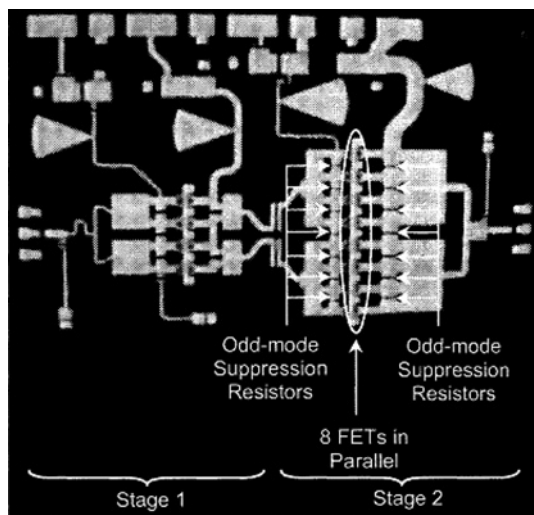


Рис. 8. Топология МИС УМ

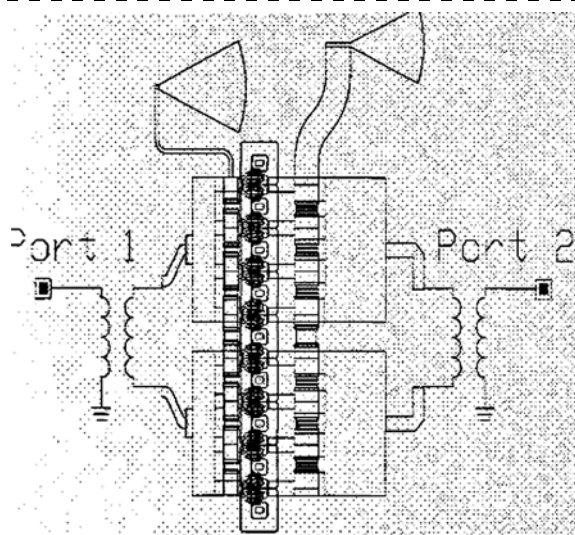


Рис. 9. Строение выходного сумматора

В работе [7] описана МИС 0,1 мкм на AlGaIn\GaIn МИС с центральной частотой 94 ГГц и выходной мощностью более 0,4 мВт. Транзисторы обеспечивают удельную мощность 0,53 Вт/мм при питании 12 В.

В работе [3] приведены топологии МИС УМ 0,5 Вт для частоты 80 ГГц, построенные на транзисторе, специально оптимизированном для *W*-диапазона (рис. 10) и 90 ГГц. Использованный транзистор имеет N+ слой под омическим контактом, сопротивление омических контактов менее 0,2 Ом/мм, пассивацию SiN. Топологии МИС УМ представлены на рис. 11. Данный усилитель имеет широкую рабочую полосу (рис. 12). Представлена также топология МИС УМ для частоты 100 ГГц с выходной мощностью 250 мВт.

Особый интерес представляют усилители с уровнем выходной мощности 1 Вт и более. Топология такого усилителя (рис. 13, а) и его характеристики (рис. 13, б) приведены в работе [8].

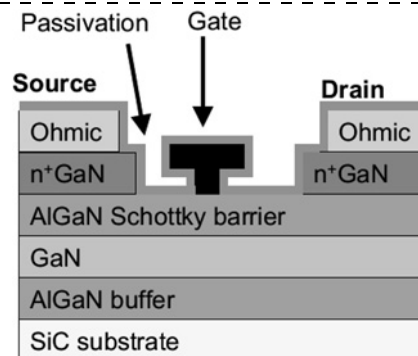
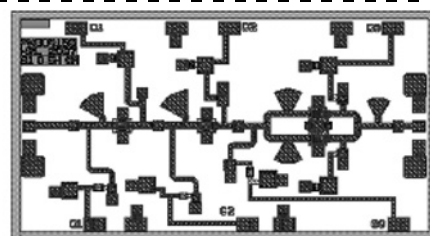
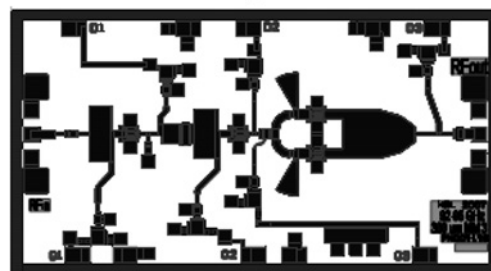


Рис. 10. Схема построения транзистора для *W*-диапазона



а)



б)

Рис. 11. Топология МИС УМ:

а — для центральной частоты 80 ГГц; б — для центральной частоты 90 ГГц

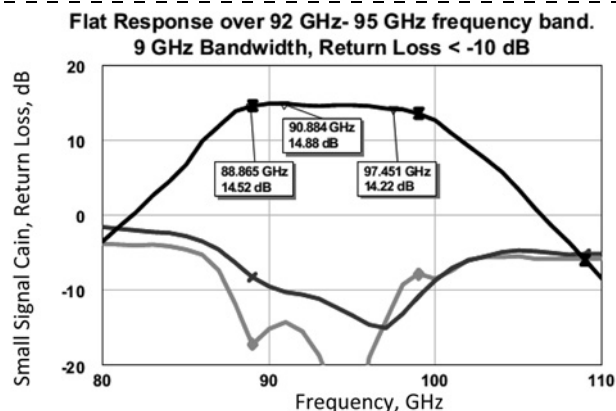
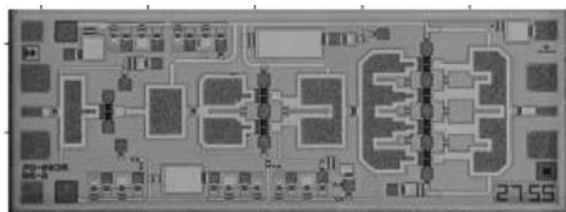
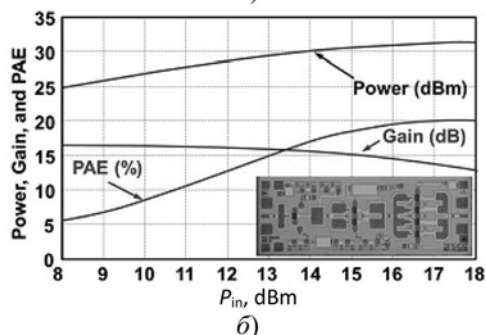


Рис. 12. Частотные характеристики МИС УМ вида, приведенного на рис. 11, б



а)



б)

Рис. 13. МИС УМ с выходной мощностью 1 Вт:
а — топология; б — характеристики

94 GHz Input Power versus Output Performance

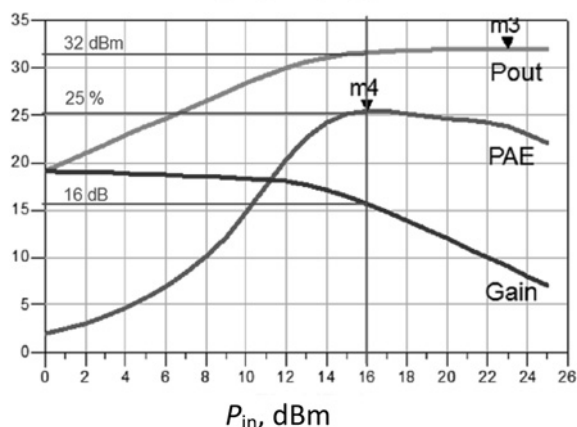
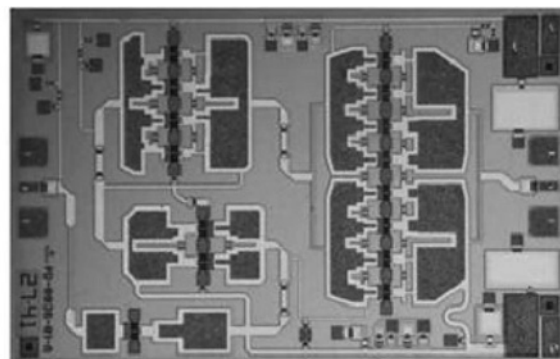


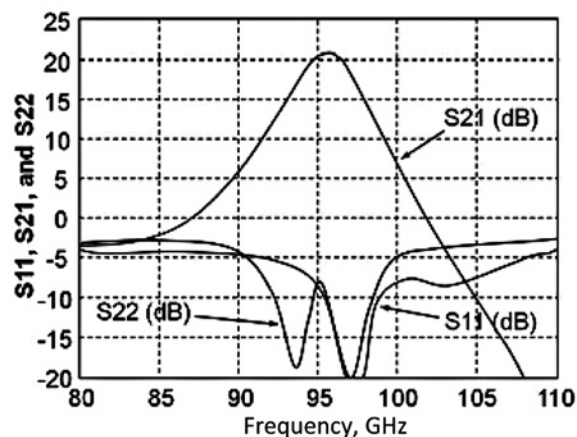
Рис. 14. Характеристики улучшенной МИС УМ [9]

В обзоре [9] указаны характеристики улучшенной МИС данного вида (рис. 14). КПД поднялся с 20 до 25 %. Коэффициент усиления более 12 дБ. Указано, что удельная мощность на единицу ширины канала транзистора составляет 1,2 Вт/мм.

В работе [10] описаны разработки фирмы Raytheon в области усилителей мощности W -диапазона. Разработаны усилитель с высоким коэффициентом усиления (рис. 15), высокоэффективный усилитель (рис. 16), усилитель мощности (рис. 17). Последний усилитель показал мощность 1,7 Вт при насыщении 3 дБ и удельную мощность транзистора 0,366 Вт/мм.

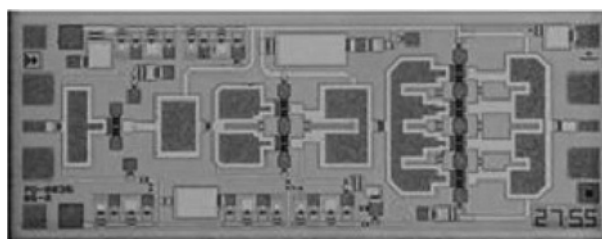


а)

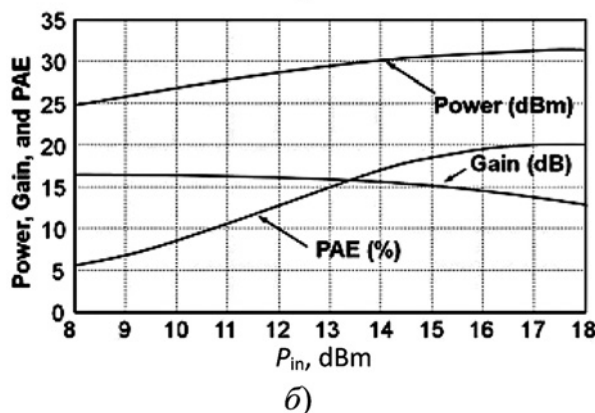


б)

Рис. 15. Усилитель с высоким коэффициентом усиления:
а — топология; б — характеристики



а)



б)

Рис. 16. Высокоэффективный усилитель:
а — топология; б — характеристики

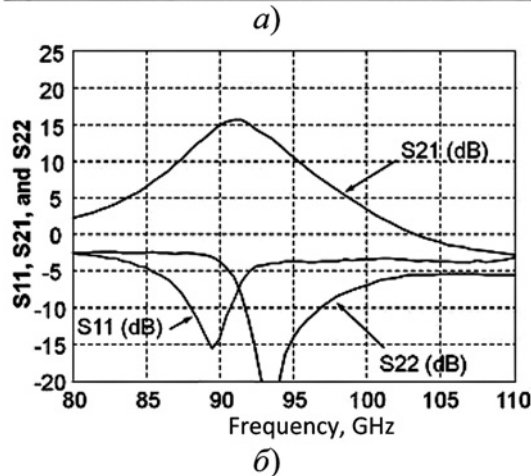
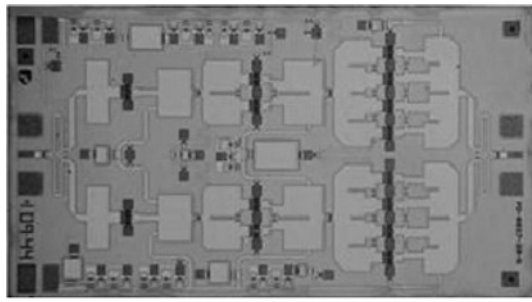


Рис. 17. Усилитель мощности [10]:
а — топология; б — характеристики

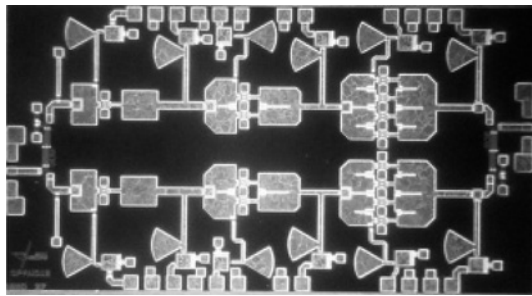


Рис. 18. Топология УМ с суммированием мощности на мостах Ланге

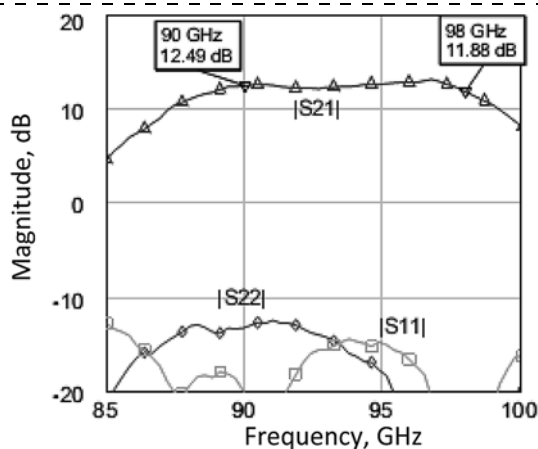


Рис. 19. Характеристики УМ с суммированием мощности на мостах Ланге

Фирмой *Quinstar* разработан [19] балансный МИС УМ с суммированием мощности на мостах Ланге (рис. 18 и 19). Для изготовления использован технологический процесс GaN HEMT HRL Laboratories с характеристическими частотами $F_t = 90$ ГГц, $F_{\max} = 200$ ГГц. Длина затвора транзистора составляет 0,14 мкм. В выходном каскаде использованы четыре транзистора шириной 150 мкм. Таким образом, общая периферия затворов выходных каскадов составляет 1,2 мм.

При уровне входного сигнала 22 дБм выходная мощность составила свыше 30,5 дБм (1,44 Вт) в диапазоне 94...100 ГГц при максимуме 31,6 дБм (1,44 Вт) на частоте 98 ГГц.

В работе [11] применение схемы распределенного усилителя позволило получить выходную мощность 1...2 Вт в полной полосе W -диапазона и достичь значения выходной мощности в 3,6 Вт на частоте 83 ГГц (рис. 20). Была использована весьма сложная схема деления — суммирования сигналов на основе ответвителей Ланге с оптимизированным коэффициентом ответвления мощности (рис. 21). Каждая усилительная ячейка построена как трехкаскадный усилитель

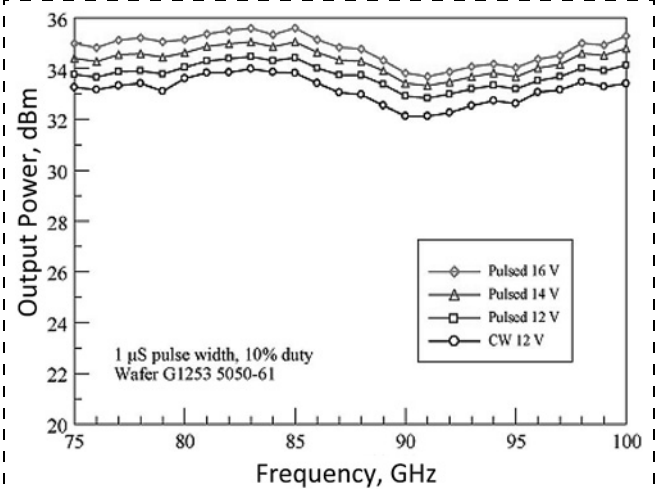


Рис. 20. Достигнутая мощность выходного сигнала в полосе частот распределенного усилителя

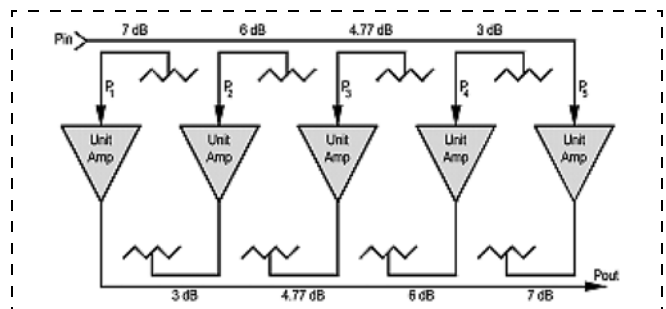


Рис. 21. Схема деления — суммирования сигналов

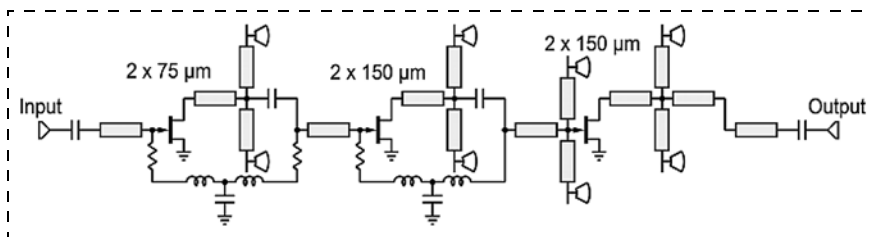


Рис. 22. Строение усилительной ячейки

(рис. 22). Топология МИС распределенного УМ размерами $2,75 \times 5,4$ мм показана на рис. 23.

Распределенный усилитель с полосой 50...146 ГГц, коэффициентом усиления более 10 дБ и выходной мощностью 15 дБм описан в работе [12].

В CMOS-технологии реализованы МИС трехкаскадных усилителей с обычным параллельным суммированием в выходном каскаде. Структура усилительного тракта (без изображения парал-

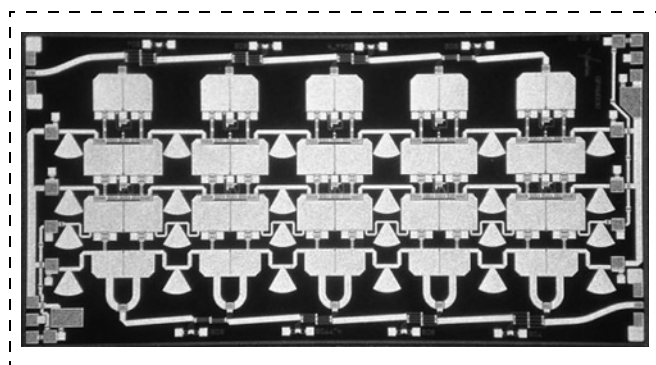


Рис. 23. Топология МИС распределенного УМ

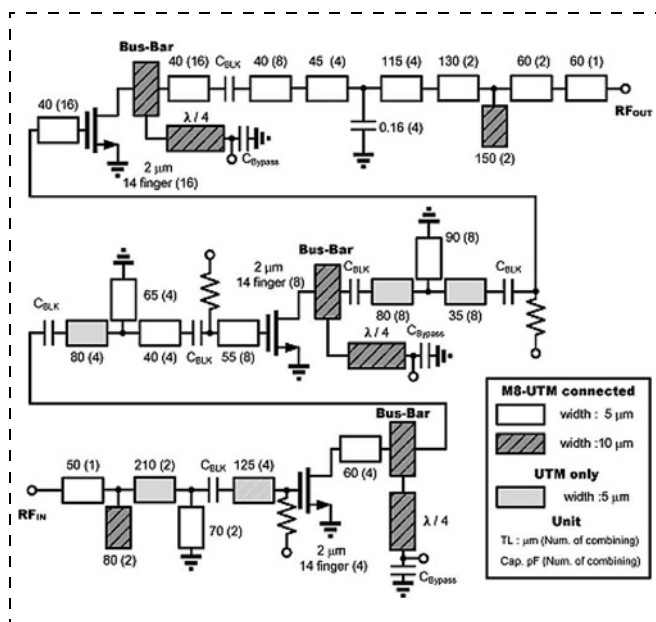


Рис. 24. Структура усилительного тракта, реализованного по CMOS-технологии

ельных каналов) представлена на рис. 24, топология МИС с размерами $1,75 \times 1,17$ мм — на рис. 25, характеристики — на рис. 26. В выходном каскаде реализовано суммирование 16 параллельных каналов [13]. Получены коэффициент усиления более 10 дБ в полосе 75...100 ГГц,

уровень выходного сигнала 18 дБм, КПД до 9 %.

Усилитель со структурой вида рис. 27 с полосой 77...110 ГГц по уровню 3 дБ неравномерности АЧХ реализован по технологии 65-nm CMOS process в виде МИС, приведенной на рис. 28 [14]. Получены коэффициент усиления 12 дБ и выходная мощность 10,8 дБм в полосе частот 76...114 ГГц при размерах МИС $0,95 \times 0,6$ мм.

Большое значение в InP DHBT и в CMOS-технологиях имеет решение проблемы сумми-

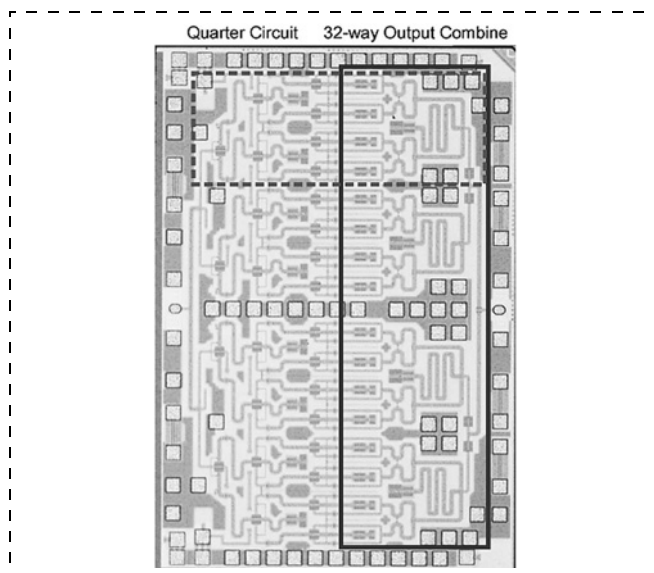


Рис. 25. Топология усилителя, реализованного по CMOS-технологии

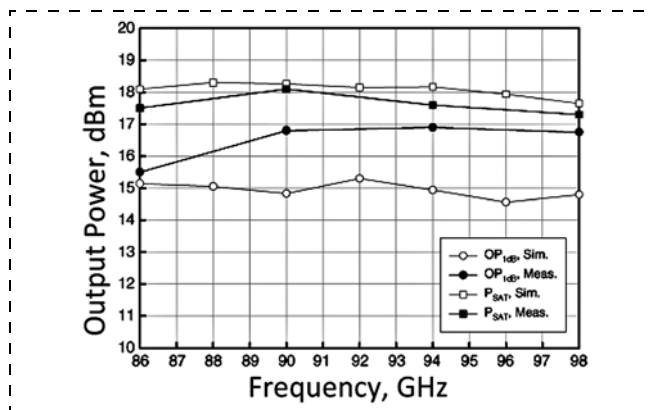


Рис. 26. Характеристики усилителя вида, показанного на рис. 25

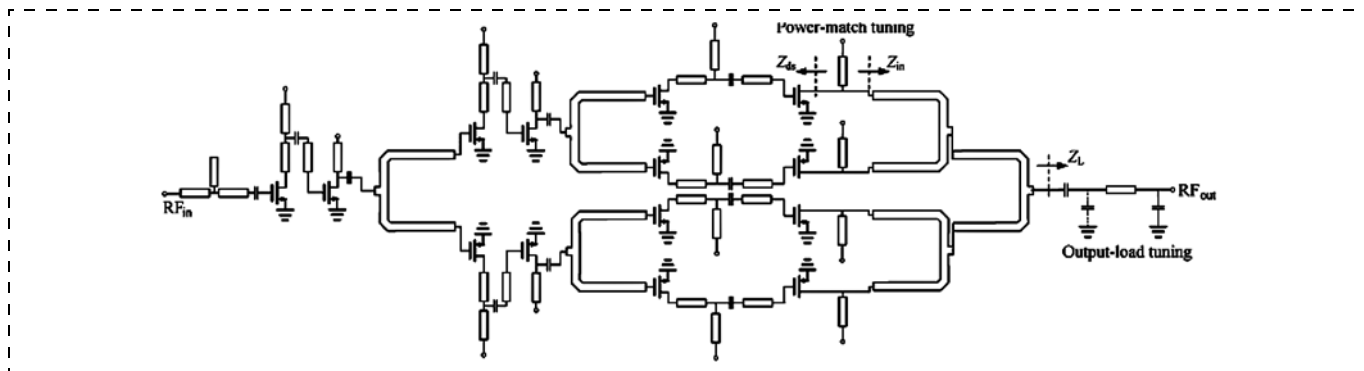


Рис. 27. Структура усилителя по технологии 65-nm CMOS

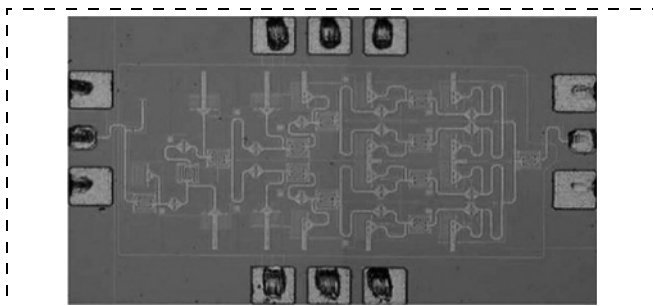


Рис. 28. Топология усилителя по технологии 65-nm CMOS

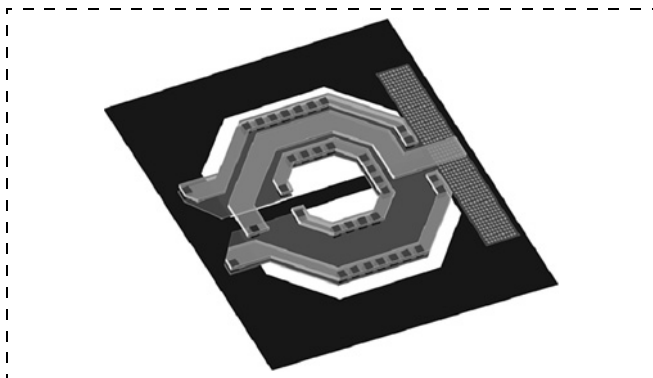


Рис. 29. Структура сумматора

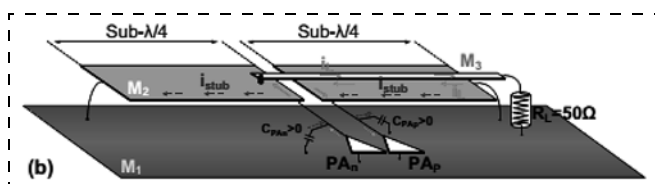


Рис. 30. Построение сумматора

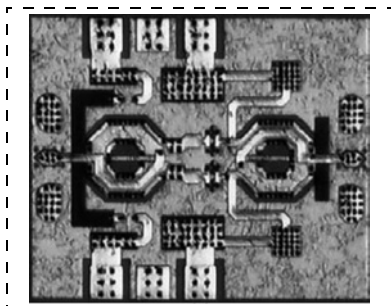


Рис. 31. Топология МИС УМ с сумматорами вида, показанного на рис. 29

рования мощностей. В работе [15] предложена структура сумматора (рис. 29), который представляет собой свернутый в спираль многослойный ответвитель на основе укороченного четвертьволнового отрезка линии (рис. 30). Данный сумматор весьма компактен, что подтверждает топология МИС однокаскадного усилителя размерами $0,718 \times 0,595$ мм с двумя сумматорами (рис. 31). Полоса сумматора по уровню неравномерности АЧХ 3 дБ составляет 60...95 ГГц. Разработанный усилитель имеет коэффициент усиления 20,4 дБ, максимальную мощность 22,75 дБм, КПД 3 %. Данная структура воспроизводима и в технологии GaN МИС, но требует для изготовления нескольких слоев металлизации.

Дифференциальные трансформаторы и выходной сумматор Маршанда реализованы в МИС УМ (рис. 32, а) с топологией (рис. 32, б) [16]. Разработанный усилитель имеет коэффициент усиления 10,0 дБ в полосе 81...86,4 ГГц, максимальную мощность 9,6 дБм, КПД 9 %, полосу 84...88,8 ГГц по уровню 3 дБ.

Компактный сумматор мощности (рис. 33) реализован в составе МИС передатчика UWB сигнала. УМ занимает малую часть МИС общей площадью $1,45 \times 0,9$ мм [17].

Уникальная МИС усилителя класса E для частоты 93 ГГц разработана авторами работы [18]. Схема и топология усилителя представлены на рис. 34, а, б. Получены КПД 40 % и выходная мощность 16,7 дБм на частоте 93 ГГц.

В работе [7] показаны два усилителя мощности на гетероструктурах AlGaIn/GaN на трехдюймовой подложке SiC. В качестве базовой транзисторной ячейки использованы двухзатворные НЕМТ с периферией 4×45 мкм и длиной затвора 0,1 мкм. Оба усилителя являются двухкаскадными. В выходном каскаде параллельно включены четыре базовых транзисторных ячейки с общей шириной затвора 720 мкм. Усилитель из-

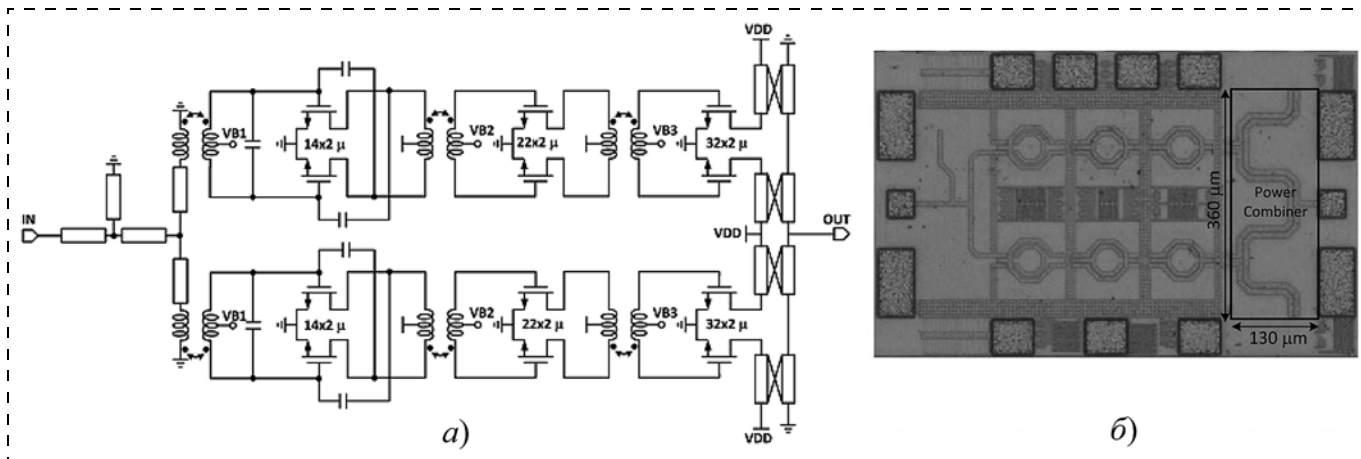


Рис. 32. МИС УМ с сумматорами Маршанда:

а — строение; б — топология

готовлен по копланарной технологии с заземляющими сквозными отверстиями. Подложка утонена до 50 мкм (рис. 35, см. четвертую сторону обложки).

Результаты измерения обоих видов усилителей приведены на рис. 36, 37. Усилители имеют малосигнальный коэффициент усиления в районе 14 и 18 дБ. Насыщенная выходная мощность достигает 437 и 408 мВт (606 и 566 мВт/мм соответственно). При этом отметим, что в обоих случаях КСВ по выходу превышает значение 2, находясь на уровне ~3.

В работе [10] описаны усилители W -диапазона трех видов. В выходных каскадах этих усилителей используются 8, 4 и 8 базовых транзисторных ячеек с длиной затворов 0,15 мкм. Ширина затворов в базовой транзисторной ячейке не указана.

Усилители имеют малосигнальный коэффициент усиления от 16 до 21 дБ, насыщенную выходную мощность 1,2...1,7 Вт при напряжении питания 15...20 В. Максимальная выходная мощность достигнута в балансной схеме включения трех усилительных каскадов в каждой из двух параллельных усилительных цепей. КПД усилителей составляет 10 и 20 %. Отмечается, что данные усилители запущены в производство в 2009 г. и на их основе были созданы несколько систем с выходной мощностью более 100 Вт. Фотографии усилителей показаны на рис. 38, характеристики усилителей — на рис. 39—41.

В работе [20] описан усилитель W -диапазона, построенный по однокаскадной схеме с двухзатворными транзисторами (рис. 42). При этом СВЧ тракт разделяется на две параллельные усилительные цепи с последующим сложением мощности. Каждый из транзисторов имеет ширину

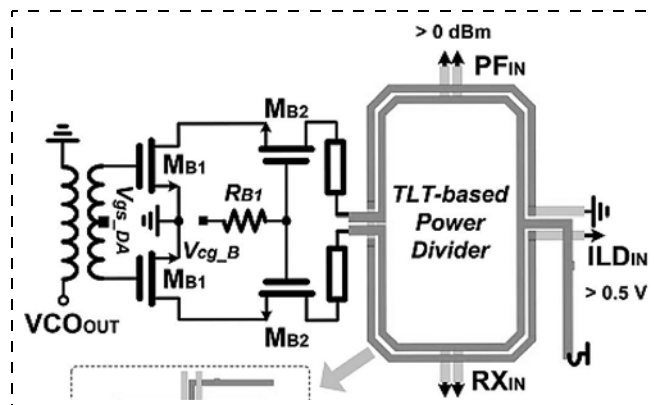


Рис. 33. Строение сумматора мощности

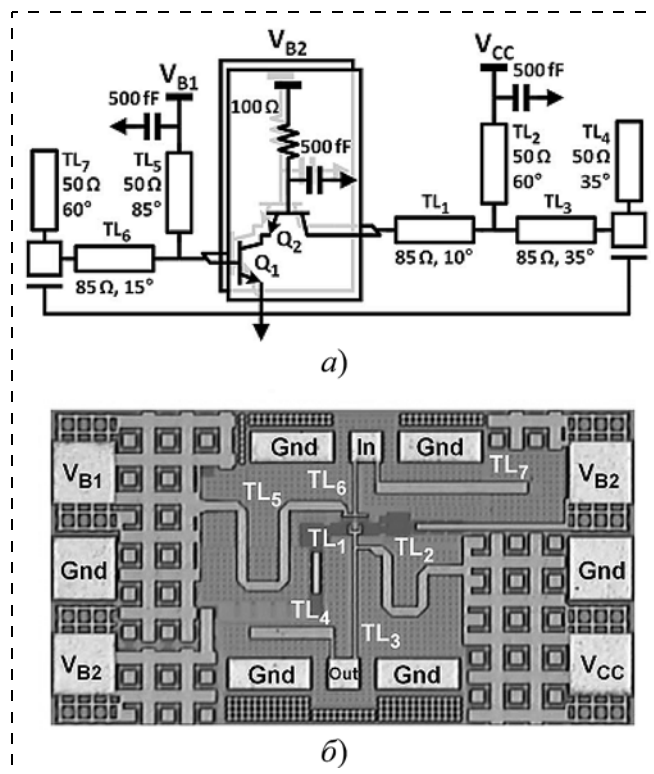


Рис. 34. Схема и топология усилителя класса E

затворов 180 мкм. Общая периферия составляет 360 мкм. Линейный коэффициент усиления на частоте 94 ГГц составляет 10 дБ при линейной мощности 20 дБм. Насыщенная мощность — 22,8 дБм при напряжении питания 12 В. Удельная выходная мощность — 530 мВт/мм. Резуль-

таты измерений усилителя [20] приведены на рис. 43 (см. четвертую сторону обложки).

Следует отметить, что оценка уровня коэффициента шума приведена всего в одной работе [21], в которой упоминается коэффициент шума МШУ W -диапазона на нитридной гетероструктуре.

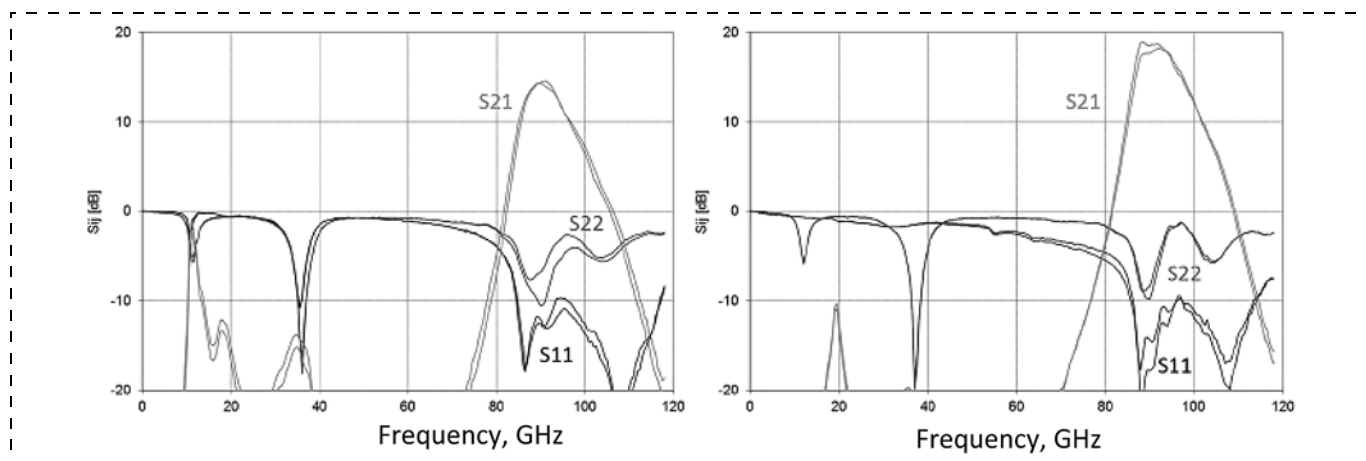


Рис. 36. Измеренные малосигнальные S -параметры усилителей [7] при напряжении питания 20 В

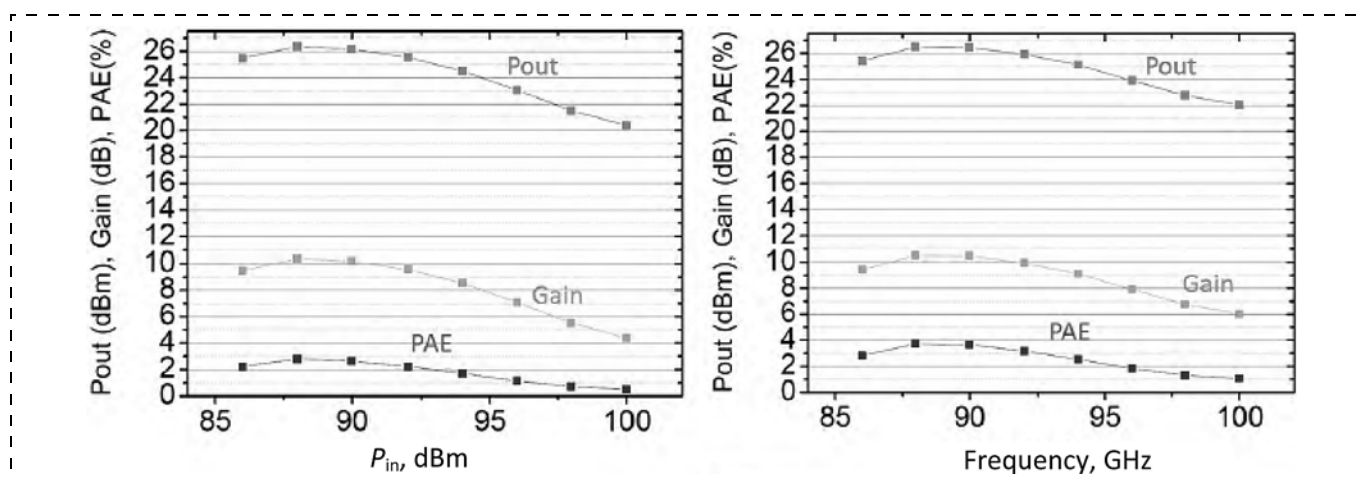


Рис. 37. Результаты измерения выходной мощности, коэффициента усиления и КПД усилителей [7] при напряжении питания 20 В и уровне входной мощности 16 дБм

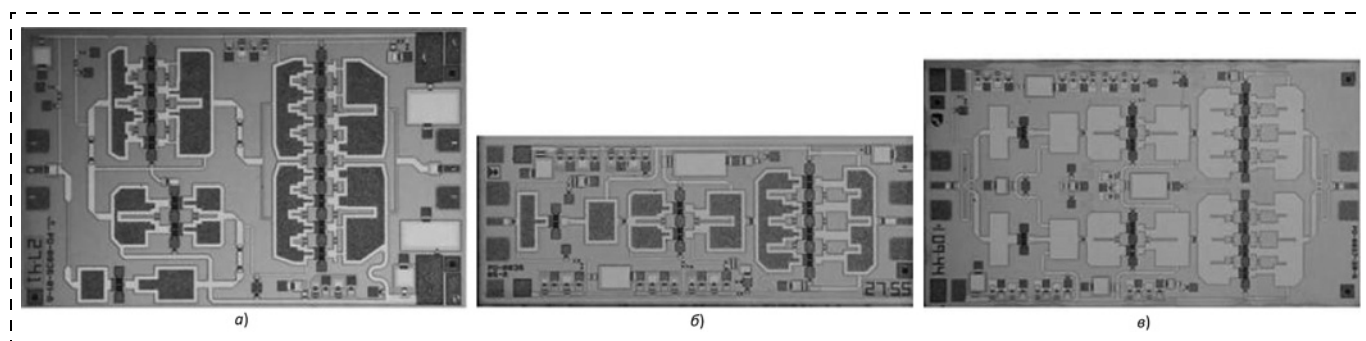


Рис. 38. Фотографии усилителей мощности из работы [10]:

a — оптимизирован на максимальный коэффициент усиления; b — оптимизирован на максимальный КПД; c — оптимизирован на максимальную выходную мощность

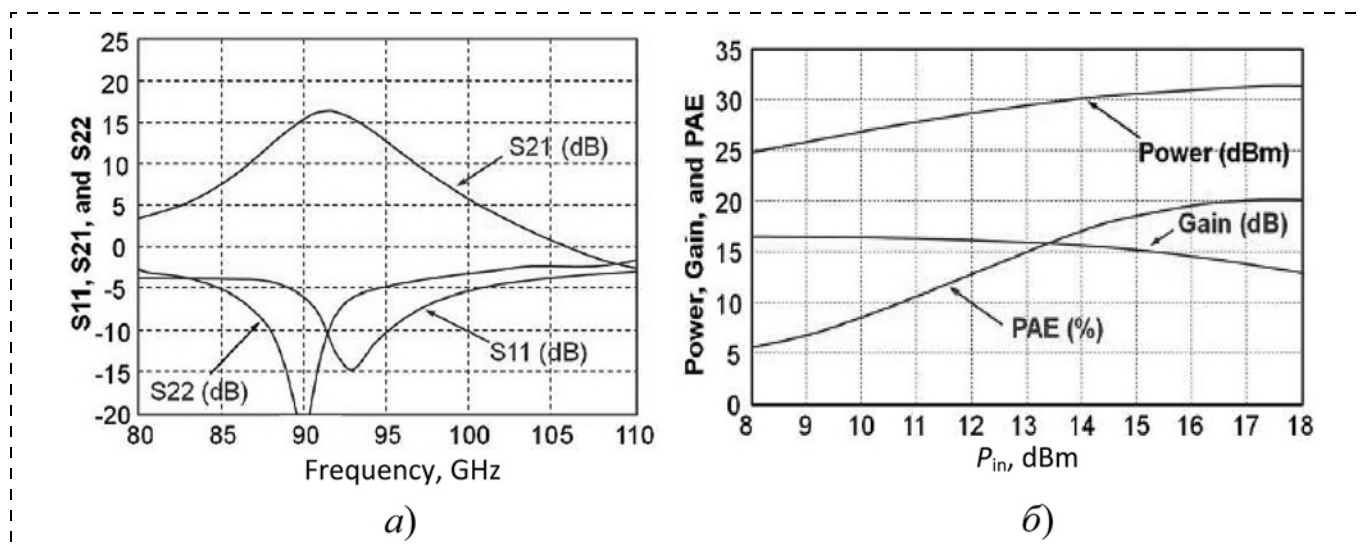


Рис. 39. Результаты измерений усилителя вида, показанного на рис. 38, а

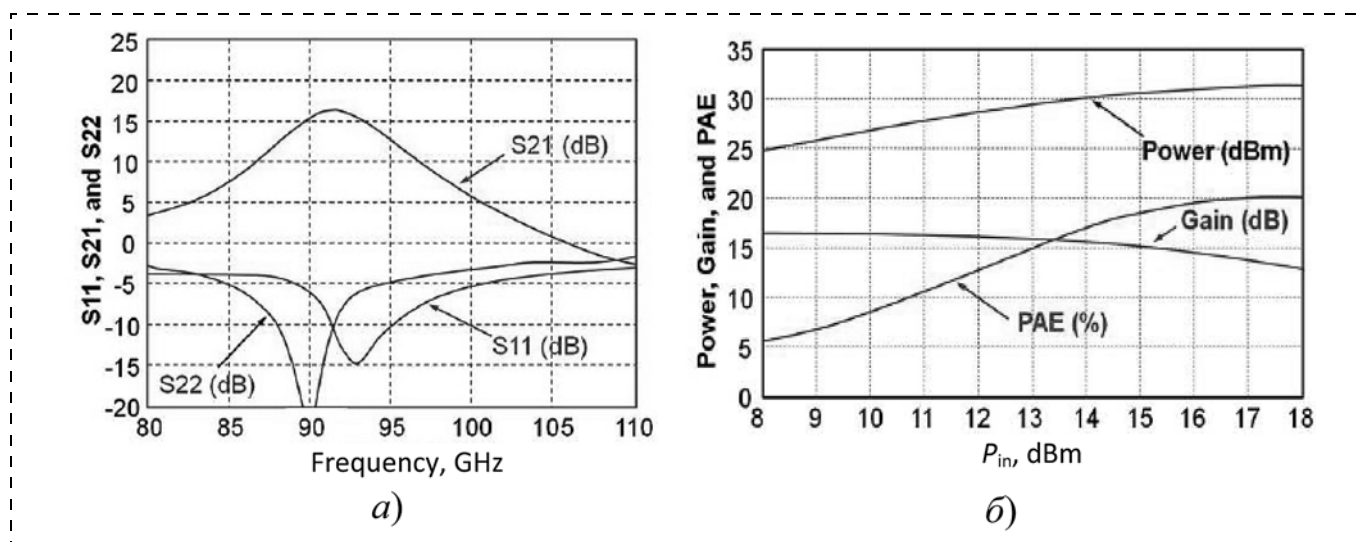


Рис. 40. Результаты измерений усилителя вида, показанного на рис. 38, б

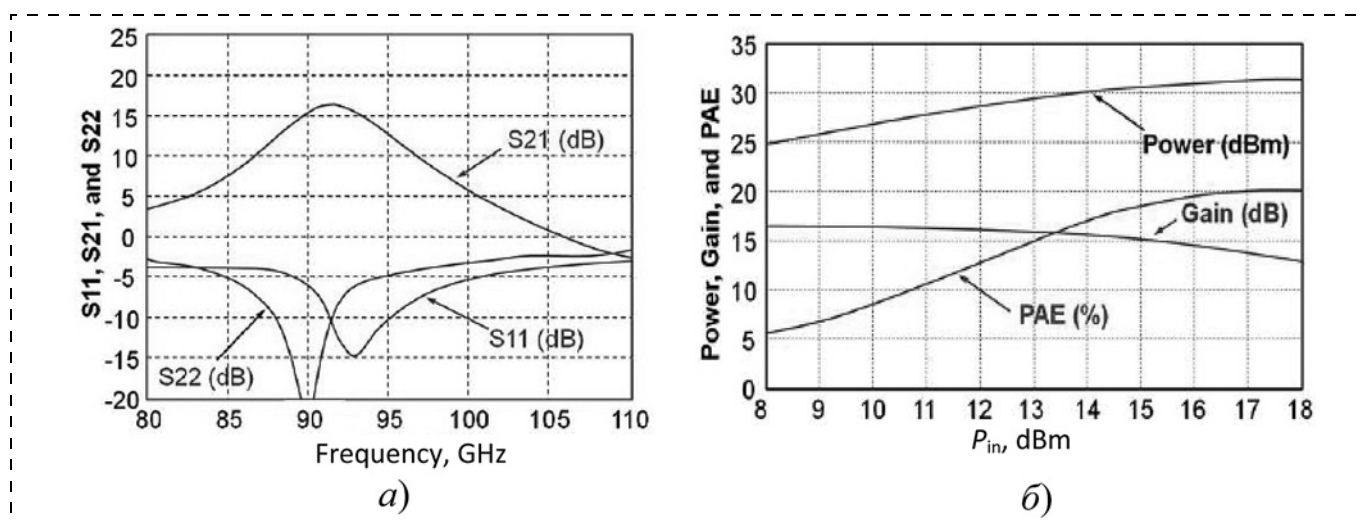


Рис. 41. Результаты измерений усилителя вида, показанного на рис. 38, в

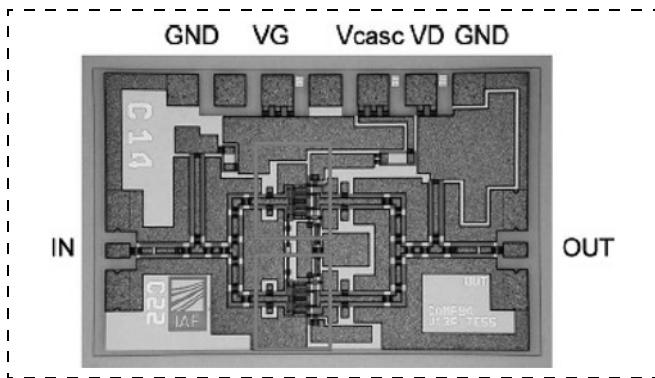


Рис. 42. Фотография усилителя мощности [32]

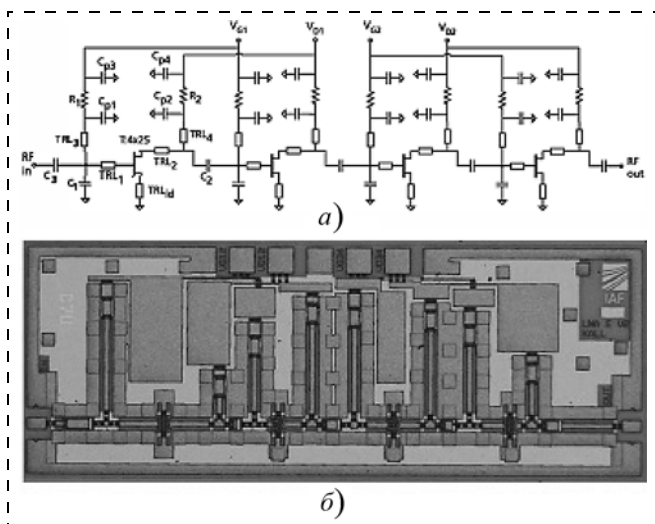


Рис. 44. Схема (а) и топология (б) МИС МШУ [21]

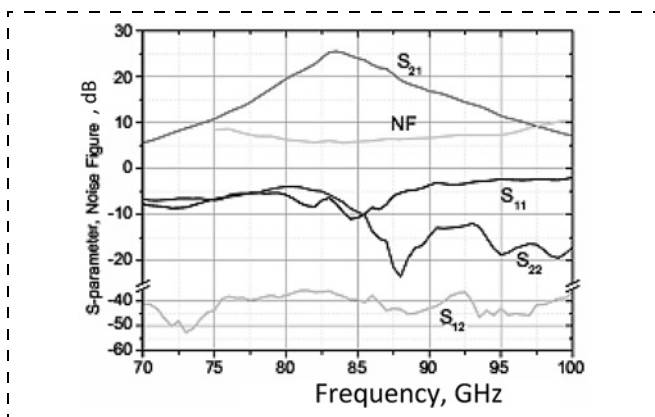


Рис. 45. Характеристики МИС МШУ [21]

Усилитель построен по четырехкаскадной схеме, показанной на рис. 44. Малосигнальные СВЧ характеристики МШУ представлены на рис. 45. Рабочая полоса частот по уровню 3 дБ равна 82...86 ГГц при коэффициенте усиления более 22 дБ. Минимальный коэффициент шума составляет 5,6 дБ. При этом КСВ по входу и выходу в рабочей полосе превышают значение, равное 2.

Поскольку КСВ по входу МИС МШУ [21] превышает 2, это может означать, что рассогласование было выполнено намеренно с тем, чтобы обеспечить минимально возможный коэффициент шума.

Из обзора литературных источников можно заключить, что:

— МИС усилителей мощности в W -диапазоне строят по общепринятым схемам: многокаскадной с параллельным суммированием мощности параллельно включенных транзисторных ячеек, по схеме распределенного усилителя мощности;

— реализуема полоса всего W -диапазона для МИС УМ;

— CMOS-технологии имеют развитые схемы суммирования, что реализуемо и в GaN-технологии;

— МИС усилителей на InP имеют в W -диапазоне близкие уровни мощности к усилителям на структурах GaN;

— разработаны компактные планарные сумматоры для W -диапазона, реализуемые в составе МИС, что при малом уровне потерь в используемой передающей линии позволяет обеспечить уровень выходного сигнала в несколько ватт.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 14.427.12.0001 от 30.09.2013 г.

Список литературы

1. Micovic M. GaN MMIC PAs for MMW Applications. HRL Laboratories LLC, 3011 Malibu Canyon Road, Malibu, CA, 90265, U. S. A., 2008. URL: <http://www.kiss.caltech.edu/workshops/mmic2008/presentations/micovic.pdf>. Режим доступа — свободный (дата обращения: 14.09.2015).
2. Brar B., Urteaga M., Griffith Z., Hacker J., Myung-Jun Choe, Rodwell M. Challenges and Opportunities for High Frequency InP Integrated Circuits. Teledyne Scientific Company Thousand Oaks, CA, 91360, USA. URL: http://www.ece.ucsb.edu/Faculty/rodwell/publications_and_presentations/publications/2014_4_11_Brar_ISCS_digest.pdf. Режим доступа — свободный (дата обращения: 14.09.2015).
3. Northrop Grumman System Corporation. Product datasheet APH482 92-96 GHz High Power Amplifier.
4. Fung A., Ward J., Chattopadhyay G., Lin R., Samoska L. et al. / Power combined gallium nitride amplifier with 3 Watt output power at 87 GHz. URL: <http://www.nrao.edu/meetings/isstt/papers/2011/2011044048.pdf> свободный (дата обращения: 14.09.2015).
5. Li Wei. W-Band Power Amplifier Design / Department of Microtechnology and Nanoscience-MC2. Chalmers university of technology, Sweden. 2013. URL: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/193221/193221.pdf>. Режим доступа — свободный (дата обращения: 14.09.2015).
6. Ferber R. R., Gaier T. C., Pearson J. C., Samoska L. A., Wells M., Campbell A. W Band MMIC Power Amplifiers for

the Herschel HIFI Instrument // 14th International Symposium on Space Terahertz Technology. P. 73–82.

7. **Van Heijningen M., Van der Bent G., Rodenburg M., Van Vliet F. E., Quay R., Bruckner P., Schwantuschke D., Jukkala P., Narhi T.** 94 GHz power amplifier MMIC development in state of the art MHEMT and AlGaIn/GaN technology // Microwave Technology and Techniques Workshop. 2012. 21–23 May 2012, ESA-ESTEC, Noordwijk, The Netherlands.

8. **Brown K., Brown A., Feenstra T., Gritters D., Ko E., O'Connor Sh., Pierce A., Sanders A., Sotelo M.** // Ultra-Compact High Speed mmW Transceiver Using GaN Power Amplifier Technology. Raytheon Missile Systems, 2015. URL: http://75.127.14.226/downloads/ims/arftg_imsproceedings/ims_proceedings/PDF/1172-OL5MQ7AkIaIo-2.pdf. Режим доступа — свободный (дата обращения: 14.09.2015).

9. **Fung A., Samoska L., Kangaslahti P., Sadowy G., Tannelli S., Brown A., Gritters D., O'Connor Sh.** Raytheon Company. Advanced W-Band Gallium Nitride (GaN) Monolithic Microwave Integrated Circuits (MMICs) For Cloud Doppler Radar. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2014. URL: http://esto.nasa.gov/forum/estf2015/presentations/Fung_S7P5_ESTF2015.pdf. Режим доступа — свободный (дата обращения: 14.09.2015).

10. **Brown A., Brown K., Chen J., Hwang K. C., Kolias N., Scott R.** W-Band GaN Power Amplifier MMICs // 2011 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (MTT), 5–10 June 2011.

11. **Schellenberg J. M.** A 2-W W-Band GaN traveling-Wave amplifier with 25-GHz bandwidth // IEEE transactions on microwave theory and techniques. September 2015. Vol. 63, N. 9. P. 2833–2840.

12. **Pahl P., Wagner S., Massler H., Diebold S., Leuther A., Kallfass I., Zwick T.** A 50 to 146 GHz power amplifier based on magnetic transformers and distributed gain cells // IEEE microwave and wireless components letters. September 2015. Vol. 25, N. 9. P. 615–617.

13. **Yuan-Hung Hsiao, Zuo-Min Tsai, Hsin-Chiang Liao, Jui-Chih Kao, Huei Wang.** Millimeter-Wave CMOS Power

Amplifiers With High Output Power and Wideband Performances // IEEE transactions on microwave theory and techniques. 2013. Vol. 61, N. 12. P. 4520–4533.

14. **Kun-Long Wu, Kuan-Ting Lai, Hu R., Jou C. F., Dow-Chih Niu, Yu-Shao Shiao.** 77–110 GHz 65-nm CMOS Power Amplifier Design // IEEE transactions on terahertz science and technology. 2014. Vol. 4, N. 3. P. 391–399.

15. **Daneshgar S., Park Hyun-chul, Rode J. C., Griffith Z., Urteaga M., Kim Byung-sung, Rodwell M. J. W.** High Efficiency W-band Power Amplifiers using Ring-Shaped Sub-Quarter-Wavelength Power Combining Technique / IEEE, 2014.

16. **Haikun Jia, Baoyong Chi, Lixue Kuang, Zhihua Wang.** A W-Band Power Amplifier Utilizing a Miniaturized March-and Balun Combiner // IEEE transactions on microwave theory and techniques. 2015. Vol. 63, N. 2. P. 719–725.

17. **Juntaek Oh, Jingyu Jang, Choul-Young Kim, Songcheol Hong.** A W-Band 4-GHz Bandwidth Phase-Modulated Pulse Compression Radar Transmitter in 65-nm CMOS // IEEE transactions on microwave theory and techniques. August 2015. Vol. 63, N. 8. P. 2609–2618.

18. **Song P., Oakley M. A., Ulusoy A. Ç., Kaynak M., Tillack B., Sadowy G. A., Cressler J. D.** A Class-E Tuned W-Band SiGe Power Amplifier With 40.4 % Power-Added Efficiency at 93 GHz // IEEE microwave and wireless components letters. October 2015. Vol. 25, N. 10. P. 663–665.

19. **Kim B., Phan T., Schellenberg J.** 4W, W-band GaN Solid-State Power Amplifier. QuinStar Technology, Inc. URL: <http://quinstar.com/wp-content/blogs.dir/1/files/2014/02/QuinStar-4W-W-band-GaN-SSPA.pdf>. Режим доступа — свободный (дата обращения: 14.09.2015).

20. **Quay R., Tessmann A., Kiefer R., Maroldt S.** et al. Dual-Gate GaN MMICs for MM-Wave Operation // IEEE microwave and wireless components letters. 2011. Vol. 21, N. 2. P. 95–97.

21. **Highly A.** Linear 84 GHz Low Noise Amplifier MMIC In AlGaIn/GaN / Kallfass I. et al. // IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Millimeter Wave Integration Technologies. 2011. P. 144–147.

D. L. Gnatyuk, Ph. D., Head of Laboratory, **S. L. Krapukhina**, Postgraduate Student, **A. P. Lisitsky**, Ph. D., Leading Researcher, **P. P. Maltsev**, D. Sc., Scientific Head of the Institute, Institute of Ultra-High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, Moscow, 117105, Russian Federation, isvch@isvch.ru

Corresponding author:

Maltsev Petr P., D. Sc., Scientific Head of the Institute, Institute of Ultra-High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, Moscow, 117105, Russian Federation, isvch@isvch.ru

Overview of Promising Monolithic Integrated Circuits of Gallium Nitride Amplifiers for the Frequency Range 80...100 GHz

Received on February 05, 2020

Accepted on February 14, 2020

The review considers options for constructing monolithic integrated circuits for the millimeter wavelength range, which is attractive for use in communication and radar systems. Particular attention is paid to the possibility of using gallium nitride in microcircuits.

Keywords: millimeter wavelength range, monolithic integrated circuits, silicon, indium phosphide, gallium nitride, silicon carbide, radar

For citation:

Gnatyuk D. L., Krapukhina S. L., Lisitsky A. P., Maltsev P. P. Overview of Promising Monolithic Integrated Circuits of Gallium Nitride Amplifiers for the Frequency Range 80...100 GHz, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 227–240.

DOI: 10.17587/nmst.22.227-240

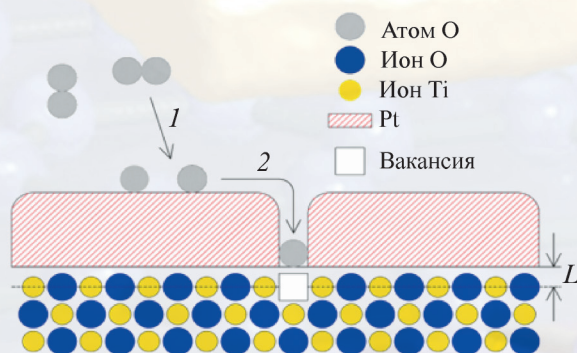
References

1. **Micovic M.** GaN MMIC PAs for MMW Applications/ HRL Laboratories LLC, 3011 Malibu Canyon Road, Malibu, CA 90265, U. S. A., 2008, available at: <http://www.kiss.caltech.edu/workshops/mmic2008/presentations/micovic.pdf>.
2. **Brar B., Urteaga M., Griffith Z.** et al. Challenges and Opportunities for High Frequency InP Integrated Circuits / Teledyne Scientific Company Thousand Oaks, CA 91360, USA, available at: http://www.ece.ucsb.edu/Faculty/rodwell/publications_and_presentations/publications/2014_4_11_Brar_ISCS_digest.pdf.
3. **Northrop** Grumman System Corporation. Product datasheet APH482 92-96 GHz High Power Amplifier.
4. **Fung A., Ward J., Chattopadhyay G.** et al. Power combined gallium nitride amplifier with 3 Watt output power at 87 GHz, available at: — <http://www.nrao.edu/meetings/isstt/papers/2011/2011044048.pdf>.
5. **Li Wei.** W-Band Power Amplifier Design. Department of Microtechnology and Nanoscience-MC2. Chalmers university of technology, Sweden 2013, available at: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/193221/193221.pdf>.
6. **Ferber R. R., Gaier T. C., Pearson J. C.** et al. W Band MMIC Power Amplifiers for the Herschel HIFI Instrument, *14th International Symposium on Space Terahertz Technology*, pp. 73–82.
7. **Van Heijningen M., Van der Bent G., Rodenburg M.** et al. 94 GHz power amplifier MMIC development in state of the art MHEMT and AlGaIn/GaN technology, *Microwave Technology and Techniques Workshop 2012*, 21–23 May 2012, ESA-ESTEC, Noordwijk, The Netherlands.
8. **Brown K., Brown A., Feenstra T.** et al. Ultra-Compact High Speed mmW Transceiver Using GaN Power Amplifier Technology. Raytheon Missile Systems, 2015, available at: http://75.127.14.226/downloads/ims/arftg_imsproceedings/ims_proceedings/PDF/1172-OL5MQ7AkIaIo-2.pdf.
9. **Fung A., Samoska L., Kangaslahti P., Sadowy G., Tannelli S., Brown A., Gritters D., O'Connor S.** Raytheon Company. Advanced W-Band Gallium Nitride (GaN) Monolithic Microwave Integrated Circuits (MMICs) For Cloud Doppler Radar. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2014, available at: http://esto.nasa.gov/forum/estf2015/presentations/Fung_S7P5_ESTF2015.pdf.
10. **Brown A., Brown K., Chen J., Hwang K. C., Kolias N., Scott R.** W-Band GaN Power Amplifier MMICs, *2011 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (MTT)*, 5–10 June 2011.
11. **Schellenberg J. M.** A 2-W W-Band GaN traveling-Wave amplifier with 25-GHz bandwidth, *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, September 2015, vol. 63, no. 9, p. 2833–2840.
12. **Pahl P., Wagner S., Massler H., Diebold S., Leuther A., Kallfass I., Zwick T.** A 50 to 146 GHz power amplifier based on magnetic transformers and distributed gain cells, *IEEE microwave and wireless components letters*, September 2015, vol. 25, no. 9, p. 615–617.
13. **Yuan-Hung Hsiao, Zuo-Min Tsai, Hsin-Chiang Liao, Jui-Chih Kao, Huei Wang.** Millimeter-Wave CMOS Power Amplifiers With High Output Power and Wideband Performances, *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, December 2013, vol. 61, no. 12, p. 4520–4533.
14. **Kun-Long Wu, Kuan-Ting Lai, Robert Hu** et al. 77–110 GHz 65-nm CMOS Power Amplifier Design, *IEEE transactions on terahertz science and technology*, May 2014, vol. 4, no. 3, p. 391–399.
15. **Daneshgar S., Park Hyun-chul, Rode J. C.** et al. High Efficiency W-band Power Amplifiers using Ring-Shaped Sub-Quarter-Wavelength Power Combining Technique, *IEEE*, 2014.
16. **Haikun Jia, Baoyong Chi, Lixue Kuang, Zhihua Wang.** A W-Band Power Amplifier Utilizing a Miniaturized Marchand Balun Combiner, *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, February 2015, vol. 63, no. 2, p. 719–725.
17. **Juntaek Oh, Jingyu Jang, Choul-Young Kim, Songcheol Hong.** A W-Band 4-GHz Bandwidth Phase-Modulated Pulse Compression Radar Transmitter in 65-nm CMOS, *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, August 2015, vol. 63, no. 8, pp. 2609–2618.
18. **Song P., Oakley M. A., Ulusoy A. Ç., Kaynak M., Tillack B., Sadowy G. A., Cressler J. D.** A Class-E Tuned W-Band SiGe Power Amplifier With 40.4 % Power-Added Efficiency at 93 GHz, *IEEE microwave and wireless components letters*, October 2015, vol. 25, no. 10, pp. 663–665.
19. **4W, W-band GaN Solid-State Power Amplifier** / Bumjin Kim, Trong Phan, James Schellenberg / QuinStar Technology, Inc., available at: <http://quinstar.com/wp-content/blogs.dir/1/files/2014/02/QuinStar-4W-W-band-GaN-SSPA.pdf>.
20. **Quay R., Tessmann A., Kiefer R., Maroldt S.** et al. Dual-Gate GaN MMICs for MM-Wave Operation, *IEEE microwave and wireless components letters*, 2011, vol. 21, no. 2, pp. 95–97.
21. **Kallfass I.** et al. A Highly Linear 84 GHz Low Noise Amplifier MMIC In AlGaIn/GaN, *IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Millimeter Wave Integration Technologies*, 2011, pp. 144–147.

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Строминский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.02.2020. Подписано в печать 23.03.2020. Формат 60×88 1/8. Заказ МС420. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Авансд солешнз». Отпечатано в ООО «Авансд солешнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru



Рисунки к статье А. Н. Алёшина, О. А. Рубана
«РОЛЬ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ФОРМИРОВАНИИ ТОКОПРОВОДЯЩИХ
КАНАЛОВ В ЯЧЕЙКАХ
С РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТЬЮ»

Рис. 3. Графическое изображение последовательных стадий процесса вторичного окисления области рабочего тела мемристора на основе оксида титана, прилегающей к аноду, обусловленного каталитическими свойствами платины. Рисунок взят из работы [23]

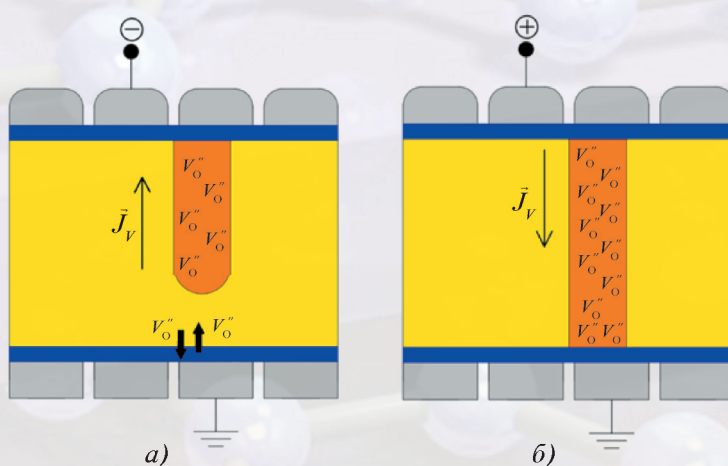


Рис. 5. Схематическое изображение процесса миграции кислородных вакансий при последовательном приложении отрицательного (а) и положительного (б) напряжения на верхний электрод биполярного мемристора. Разная длина канала проводимости на правом и левом рисунках обусловлена влиянием процесса вторичного окисления оксида титана, протекающего в области заземленного электрода. Рисунок взят из работы [23]

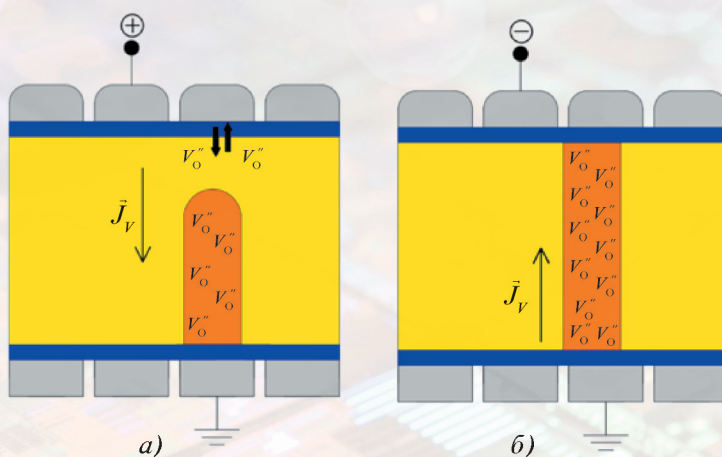


Рис. 7. Схематическое изображение процесса миграции кислородных вакансий при последовательном приложении положительного (а) и отрицательного (б) напряжения на верхний электрод биполярного мемристора. Разная длина канала проводимости на правом и левом рисунках обусловлена влиянием процесса вторичного окисления оксида титана, протекающего в области анода. Рисунок взят из работы [23]

Рисунки к статье Д. Л. Гнатюка,
С. Л. Крапухиной, А. П. Лисицкого,
П. П. Мальцева

«ОБЗОР ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОЛИТНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ УСИЛИТЕЛЕЙ НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ ДЛЯ ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ 80...100 ГГц»

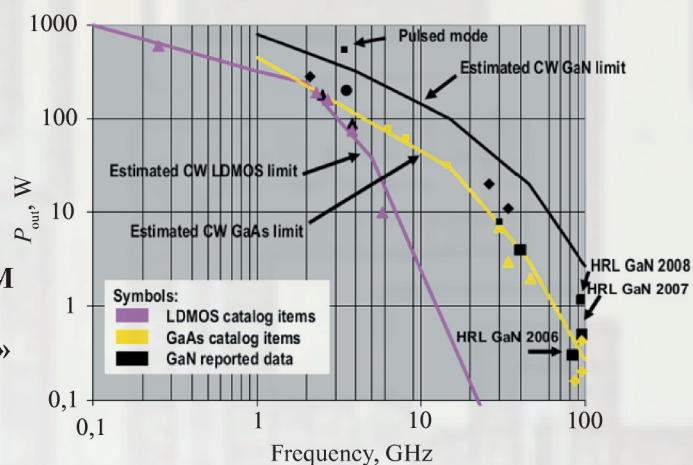


Рис. 2. Сравнение достижимой мощности в зависимости от частоты для различных структур

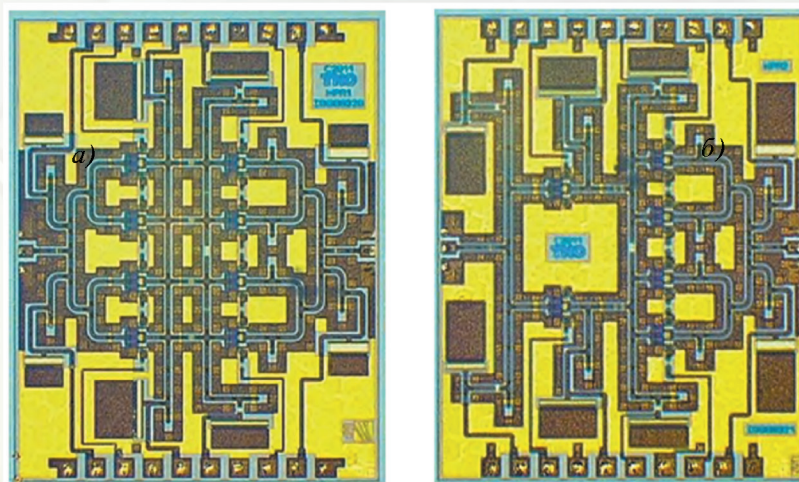


Рис. 35. Фотографии усилителей W-диапазона [7]

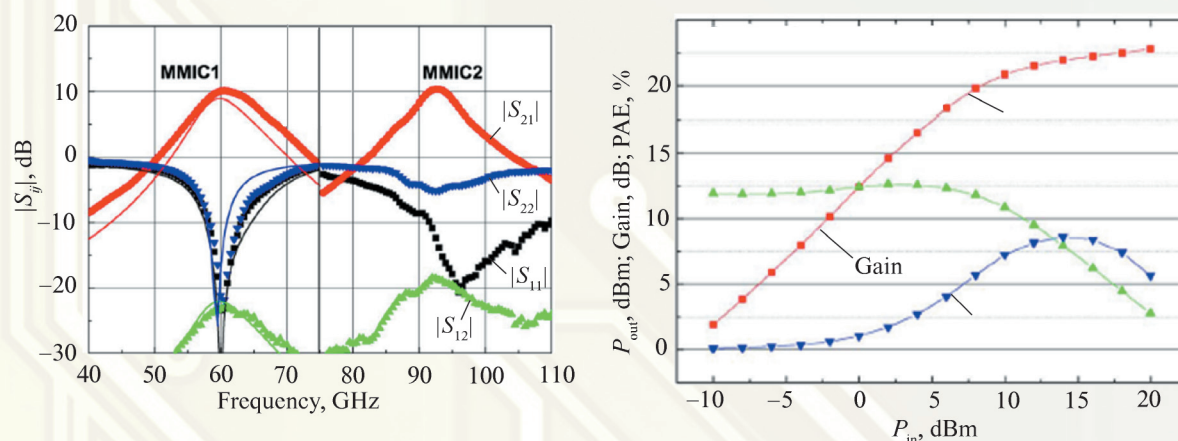


Рис. 43. Результаты измерений усилителя [20]:

a – малосигнальные *S*-параметры при напряжении питания 10 В; *б* – измерения мощности в непрерывном режиме при напряжении питания 12 В на частоте 94 ГГц