

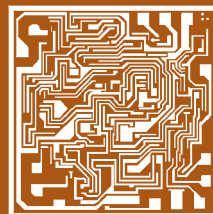
ISSN 0544-1269

Том 53, Номер 1

Январь - Февраль 2024



МИКРОЭЛЕКТРОНИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 53, номер 1, 2024

ДИАГНОСТИКА

- Анализ неоднородностей ДрНЕМТ-структуры на основе GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As
после нейтронного воздействия
О. Л. Голиков, Н. Е. Кодочигов, С. В. Оболенский, А. С. Пузанов, Е. А. Тарасова, С. В. Хазанова 3
- Структурирование поверхности тонких углеродных пленок
в ходе активации импульсами тока микросекундной длительности
Д. В. Нефедов, Н. О. Шабунин, Д. Н. Браташов 8

МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Моделирование физико-химических и электронных свойств литийсодержащего 4H-SiC
и бинарных фаз системы Si-C-Li
М. М. Асадов, С. С. Гусейнова, С. Н. Мустафаева, С. О. Маммадова, В. Ф. Лукичев 16
- Моделирование электронных свойств М-легированных суперъячеек Li₄Ti₅O₁₂-М (М = Zr, Nb)
с моноклинной структурой для литий-ионных аккумуляторов
М. М. Асадов, С. О. Маммадова, С. Н. Мустафаева, С. С. Гусейнова, В. Ф. Лукичев 39

ПРИБОРЫ

- Перенос электронов в биполярном транзисторе со сверхрешеткой в области эмиттера
*О. Л. Голиков, И. Ю. Забавичев, А. С. Иванов, С. В. Оболенский, Е. С. Оболенская,
Д. Г. Павельев, А. А. Потехин, А. С. Пузанов, Е. А. Тарасова, С. В. Хазанова* 51
- Исследование мемристорного эффекта в кроссбар-архитектуре
для нейроморфных систем искусственного интеллекта
В. В. Полякова, А. В. Саенко, И. Н. Коц, А. В. Ковалев 58

ТЕХНОЛОГИИ

- Применение спектральной эллипсометрии для диэлектрических, металлических
и полупроводниковых пленок в технологии микроэлектроники
Р. А. Гайдукасов, А. В. Мяконьких 64
- Особенности электроформовки и функционирования мемристоров
на основе открытых “сэндвич”-структур TiN-SiO₂-Mo
Е. С. Горлачев, В. М. Мордвинцев, С. Е. Кудрявцев 75
- Молекулярное наслаивание аддитивного слоя диоксида кремния
на анодированные оксиды тантала и ниобия
Ю. К. Ежовский, С. В. Михайловский 85
- Параметры и состав плазмы в смеси CF₄ + H₂ + Ar: эффект соотношения CF₄/H₂
А. В. Мяконьких, В. О. Кузьменко, А. М. Ефремов, К. В. Руденко 91
- Материалы для межсоединений интегральных схем с проектными нормами менее 5 нм
А. Е. Рогожин, О. Г. Глаз 102

CONTENTS

No 1, 2024

Analysis of Nonlinear Distortions of Dphemt Structures Based on a GaAs/InGaAs Compound with Double-Sided Delta-Doping <i>O. L. Golikov, N. E. Kodochigov, A. S. Puzanov, S. V. Obolensky, E. A. Tarasova, S. V. Khazanova</i>	3
Structuring of the Surface of Thin Carbon Films During Activation by Microsecond Current Pulses <i>D. V. Nefedov, N. O. Shabunin, D. N. Bratashov</i>	8
Modeling of Physical-Chemical and Electronic Properties of Lithium-Containing 4H—SiC and Binary Phases of the Si—C—Li System <i>M. M. Asadov, S. S. Huseynova, S. N. Mustafaeva, S. O. Mammadova, V. F. Lukichev</i>	16
Modeling of the Electronic Properties of M-Doped Supercells (M = Zr, Nb) with a Monoclinic Structure For Lithium-Ion Batteries <i>M. M. Asadov, S. O. Mammadova, S. N. Mustafaeva, S. S. Huseynova, V. F. Lukichev</i>	39
Electron Transport in a Bipolar Transistor with a Superlattice in the Emitter <i>O. L. Golikov, I. Yu. Zabavichev, A. S. Ivanov, S. V. Obolensky, E. S. Obolenskaya, D. G. Paveliev, A. A. Potekhin, A. S. Puzanov, E. A. Tarasova, S. V. Khazanova</i>	51
Research of Memristor Effect in Crossbar Architecture for Neuromorphic Artificial Intelligence Systems <i>V. V. Polyakova, A. V. Saenko, I. N. Kots, A. V. Kovalev</i>	58
Application of Spectral Ellipsometry for Dielectric, Metal and Semiconductor Films in Microelectronics Technology <i>R. A. Gaidukasov, A. V. Miakonkikh</i>	64
Features of Electroforming and Functioning of Memristors Based on Open TiN—SiO ₂ —Mo Sandwich Structures <i>E. S. Gorlachev, V. M. Mordvintsev, S. E. Kudryavtsev</i>	75
Molecular Layering of an Additive Layer of Silicon Dioxide on Anodized Tantalum and Niobium Oxides <i>Yu. K. Ezhovskii, S. V. Mikhailovskii</i>	85
Parameters and Composition of Plasma in a Mixture of Cf ₄ + H ₂ + Ar: Effect of the Cf ₄ /H ₂ Ratio <i>A. V. Miakonkikh, V. O. Kuzmenko, A. M. Efremov, K. V. Rudenko</i>	91
Interconnects Materials for Integrated Circuit Technology Below 5 Nm Node <i>O. G. Glaz, A. E. Rogozhin</i>	102

АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ DpHEMT-СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As ПОСЛЕ НЕЙТРОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2024 г. О. Л. Голиков^а, Н. Е. Кодочигов^а, С. В. Оболенский^а, А. С. Пузанов^а,
Е. А. Тарасова^{а, *}, С. В. Хазанова^а

^а ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: tarasova@rf.unn.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

В работе приведены результаты исследований вольт-фарадных характеристик GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As HEMT до и после нейтронного облучения флюенсом $(6.3 \pm 1.3) \times 10^{14}$ у.е. На основании экспериментально полученных характеристик проведены расчеты эффективных профилей распределения электронов исследуемой структуры до и после облучения. Проведен анализ влияния радиационных дефектов на δ -слой исследуемой структуры.

Ключевые слова: AlGaAs/InGaAs/GaAs DpHEMT, нейтронное воздействие, эффективный профиль концентрации

DOI: 10.31857/S0544126924010017

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при нейтронном воздействии в полупроводниковых материалах и приборах на их основе возникают различные дефекты кристаллической структуры и их комплексы [1]. Размеры дефектов могут достигать несколько десятков нанометров, что становится сравнимо с активными областями современных диодов и транзисторов, и поэтому они могут влиять на протекание тока в структуре. В связи с этим необходимым становится детальный анализ параметров полупроводниковых HEMT-структур как до [2], так и после нейтронного воздействия.

Для определения профилей распределения электронов в полупроводниковых структурах обычно применяют метод вольт-фарадного профилирования [3–5]. Однако стандартный метод, основанный на дифференцировании экспериментально полученных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) для гетероструктур с размерами слоев порядка 10 нм, не позволяет определять положение δ -слоя и квантовой ямы с достаточной точностью [6–9]. Последнее, в свою очередь, затрудняет анализ радиационных эффектов в наноразмерных гетероструктурах. В связи с этим требуется разработка дополнительных численных методов, позволяющих проводить анализ деградации параметров структур после радиационного воздействия.

2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовался DpHEMT на основе соединения GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As с двумя δ -слоями со слоевой концентрацией примеси 2.4×10^{12} и 0.7×10^{12} см⁻², изготовленный в МИЭТ, г. Зеленоград. Состав слоев приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исследуемой структуры GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As DpHEMT структуры

Состав структуры	Н, нм	N_d , м ⁻³
Слой, легированный кремнием Al _{0.23} Ga _{0.77} As	13.0	5×10^{22}
Спейсерный слой GaAs	0.4	
δ -слой GaAs	3.0	
Спейсерный слой GaAs	0.4	
Спейсерный слой Al _{0.23} Ga _{0.77} As	2.0	
Спейсерный слой GaAs	15.0	1.2×10^{25}
Канальный слой In _{0.53} Ga _{0.47} As	12.0	
Спейсерный слой GaAs	3.0	
Спейсерный слой Al _{0.23} Ga _{0.77} As	2.0	
Спейсерный слой GaAs	0.4	
δ -слой GaAs	3.0	0.7×10^{25}
Спейсерный слой GaAs	0.4	
Спейсерный слой Al _{0.23} Ga _{0.77} As	100.0	
Буферная гетероструктура GaAs	440.0	
Подложка	1000.0	

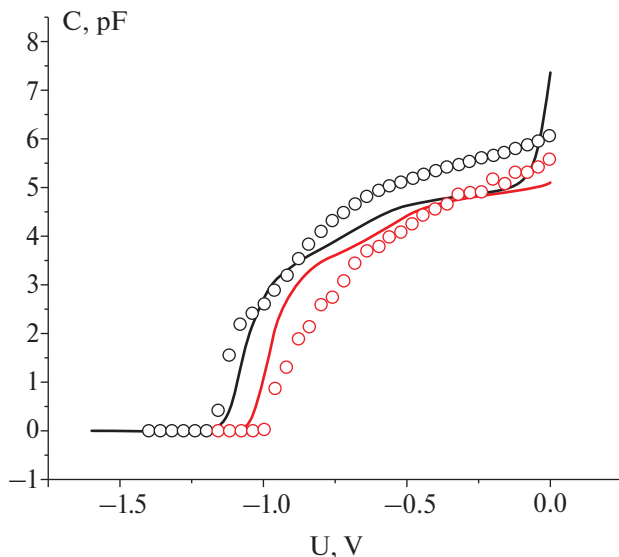


Рис. 1. Сток-затворные ВФХ исследуемой структуры GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As: — до облучения; — после нейтронного облучения; ○ экспериментальные данные; ○ численный расчет.

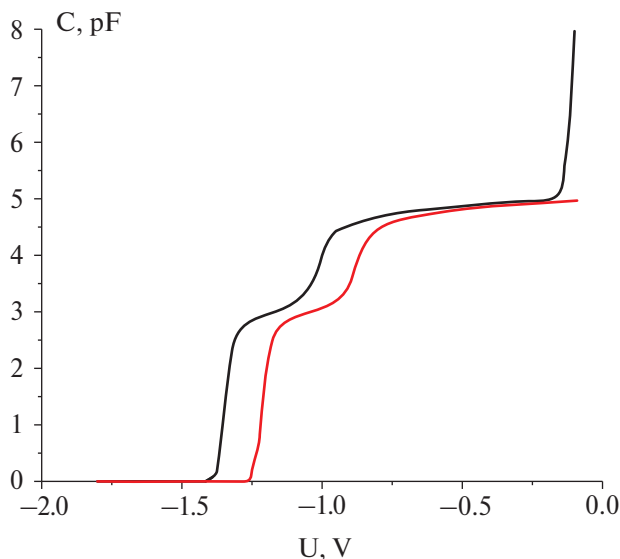


Рис. 2. Результаты моделирования сток-затворных ВФХ исследуемой структуры GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As для температуры 77 К: 1 — до облучения; 2 — после нейтронного облучения.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе проводились измерения сток-затворных и исток-затворных ВФХ исследуемого НЕМТ по методике, описанной в работе [10]. Измерения проводились как до, так и после облучения быстрыми нейтронами спектра деления со следующими характеристиками излучения:

колоколообразный спектр, изотропность, средняя энергия — 1.26 МэВ, флюенс воздействия — $(6.3 \pm 1.3) \times 10^{14}$ у.е. Проводились измерения шести различных образцов. Характерное поведение ВФХ до и после облучения показано на рис. 1.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ ИССЛЕДУЕМОЙ СТРУКТУРЫ

На втором этапе работы проводилось моделирование энергетического спектра и ВФХ исследуемой структуры. Результаты расчетов ВФХ сравнивались с экспериментально полученными данными. Схема расчета основана на численном решении стационарного одноэлектронного уравнения Шрёдингера, согласованного с уравнением Пуассона:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial}{\partial z} \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \psi(z) \quad (1)$$

где $\psi(\vec{r})$ — плавная огибающая волновой функции; $V(z)$ — потенциальная энергия, определяемая разрывом зон и распределением электростатического потенциала, $V(z) = \Delta E_C(z) - q\Phi(z)$;

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi(z) = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (N_d^+(z) - n(z)), \quad (2)$$

где n , N_d^+ — концентрации электронов и ионизованных примесей соответственно.

Выражение для концентрации носителей $n(z) = n_{3D}(z) + n_{2D}(z)$ определяется размерностью квантования:

$$n_{3D}(z) = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(-\frac{E_C - E_F - q\Phi(z)}{kT} \right), \quad (3)$$

$$n_{2D}(z) = \frac{m^* kT}{\pi \hbar^2} \sum_i \ln \left(1 + \exp \left(\frac{E_F - E_i}{kT} \right) \right) |\psi_i|^2, \quad (4)$$

где N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости; $F_{1/2}$ — интеграл Ферми—Дирака порядка $\frac{1}{2}$; E_C — энергия дна зоны проводимости; E_F — энергия уровня Ферми; E_i — энергия уровня квантования; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Концентрация ионизованных примесей определяется выражением

$$N_d^+(z) = \frac{N_d}{1 + g_d \exp \left(\frac{E_F - E_d - q\Phi(z)}{kT} \right)}, \quad (5)$$

где g_d — фактор вырождения донорного уровня; E_d — энергия донорного уровня.

Применяемая численная схема решения позволяет находить профили потенциала, уровни размерного квантования и концентрацию электронов в квантовой яме, используя как однородную, так

и неоднородную координатную сетку. При этом можно плавно менять приложенное к затвору транзистора напряжение, концентрацию легирующей примеси и ряд других технологических параметров.

Методика расчета ВФХ и профилей наблюдаемой (эффективной) концентрации состоит в получении вольт-кулоновской характеристики $Q(V_i)$. После численного дифференцирования данной зависимости $Q(V_i)$, по данным первой и второй производных в соответствии с работой [4], рассчитываются ВФХ и профиль наблюдаемой концентрации:

$$n_{app}(z_{app}) = \frac{C^3}{q\epsilon\epsilon_0 S^2} \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)^{-1}, \quad z_{app} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{C}. \quad (6)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольт-фарадные характеристики рассчитывались для двух температур — 77 и 300 К как до, так и после нейтронного облучения. Результаты моделирования ВФХ для комнатной температуры приведены на рис. 1, для температуры 77 К — на рис. 2. С ростом напряжения обратного смещения происходит последовательное опустошение квантовой ямы от электронов. Так как изменение ширины области пространственного заряда барьера Шоттки блокируется ближайшей квантовой ямой, на ВФХ появляется ступенька, где емкость структуры не зависит от напряжения. Величину квазипостоянной емкости определяет изменение двумерного заряда в квантовой яме в соответствии с выражением (4). Следовательно, ВФХ, а вместе с ней и эффективная концентрация электронов, крайне

чувствительна к температуре, так как определяется тепловым уширением края фермиевского распределения. При низких температурах происходит обеднение квантовой ямы, что приводит к появлению более резкой “полочки” на вольт-фарадной характеристике структуры [11].

Далее рассчитывались зонные диаграммы структуры и эффективный профиль распределения электронов до и после нейтронного воздействия. Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

На графике зависимости эффективной концентрации от координаты наблюдаются характерные максимумы, соответствующие основному и подлегирующему δ -слоям. Видно, что после облучения один из подлегирующих слоев частично “размывается”.

Для оценки влияния нейтронного облучения на характеристики δ -слоя была привлечена модель, изложенная в работе [12]. Вероятность обнаружения m кластеров радиационных дефектов P_m в δ -слое толщиной l подчиняется распределению Пуассона [13]:

$$P_m = \frac{(\sigma F_n \text{SIN})^m}{m!} \exp(-\sigma F_n \text{SIN}), \quad (7)$$

где F_n — флюенс нейтронов; S — площадь исследуемой структуры; N — концентрация атомов вещества; σ — усредненное по спектру нейтронов сечение взаимодействия.

Расчетная оценка показывает, что для флюенса нейтронов, реализованного в эксперименте, в среднем один кластер радиационных дефектов возникает на площади 1–2 мкм² δ -слоя, в то

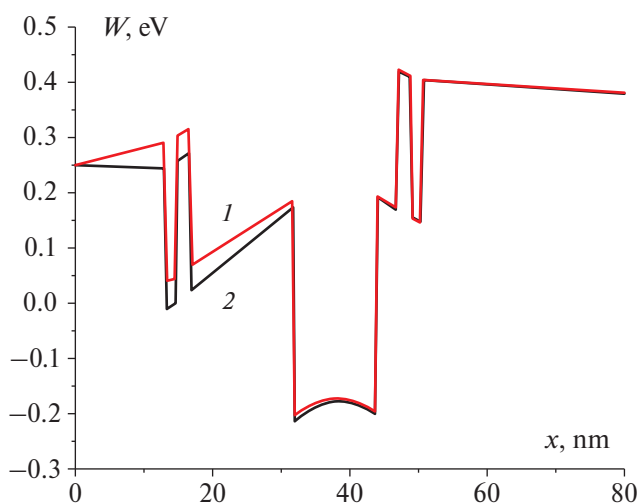


Рис. 3. Результаты моделирования зонной диаграммы исследуемой структуры GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As: 1 — до облучения; 2 — после нейтронного облучения.
— до облучения
— после нейтронного облучения

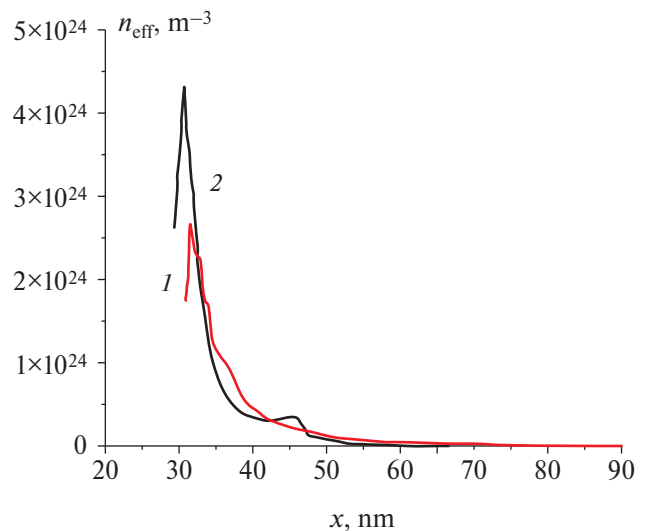


Рис. 4. Эффективный профиль концентрации исследуемой структуры GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As: 1 — до облучения; 2 — после нейтронного облучения.
— до облучения
— после нейтронного облучения

время как эффективная проекция площади кластера радиационных дефектов составляет порядка 10^{-4} мкм². Это позволяет применять одномерное приближение при расчетах, так как на макромасштабе электрическое поле однородно. Так как в области кластера радиационных дефектов кристаллическая структура полупроводника локально повреждается, в запрещенной зоне образуются глубокие уровни, которые заполняются основными носителями заряда. Это приводит к снижению концентрации электронов в δ -слое в области кластера радиационных дефектов и его “размыванию”, изменению концентрации носителей заряда в квантовой яме и к уменьшению тока, протекающего в исследуемом НЕМТ. Подобный эффект “размытия” был описан в [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As ДрНЕМТ структуры до и после нейтронного облучения. С помощью решения самосогласованного уравнения Шредингера и Пуассона рассчитаны зонные диаграммы структуры и ВФХ на основании экспериментально полученных данных. Моделирование ВФХ позволило интерпретировать изменения в квантоворазмерных слоях исследуемой структуры под действием ионизирующего излучения. Показано, что поведение эффективного профиля концентрации значительно зависит от уровня легирования и положения δ -слоев в структуре.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа профинансирована Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (FSWR-2021–011).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаханян Т.М., Аствацатурьян Е.Р., Скоробогатов П.К. Радиационные эффекты в интегральных микросхемах. М.: Энергоатомиздат, 1989. 256 с.
2. Тарасова Е.А., Оболенский С.В., Хазанова С.В., Григорьева Н.Н., Голиков О.Л., Иванов А.Б., Пузанов А.С. Компенсация нелинейности сток-затворной вольт-амперной характеристики в полевых транзисторах с длиной затвора ~100 нм // Физика и техника полупроводников. Т. 54. № 9. С. 968–973.
3. Петровская А.Н., Зубков В.И. Вольт-фарадные измерения гетероструктур с квантовыми ямами InGaAs/GaAs в диапазоне температур от 10 до 320 К // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 10. С. 1368–1373.
4. Фролов Д.С., Яковлев Г.Е., Зубков В.И. Техника электрохимического вольт-фарадного профилирования сильно легированных структур с резким профилем распределения примеси // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 2. С. 281–286.
5. Енишерлова К.Л., Колковский Ю.В., Бобров Е.А., Темпер Э.М., Капилин С.А. Влияние дефектов с глубокими уровнями на C–V-характеристики мощных AlGaIn/GaN/SiC НЕМТ // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 1. С. 47–55.
6. Хазанова С.В., Дегтярев В.Е., Тихов С.В., Байдусь Н.В. Моделирование эффективного профиля концентрации в гетероструктурах InGaAs/GaAs с delta-легированными слоями // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 1. С. 53–57.
7. Яковлев Г.Е., Дорохин М.В., Зубков В.И., Дудин А.Л. и др. Особенности электрохимического вольт-фарадного профилирования арсенид-галлиевых светоизлучающих и рНЕМТ-структур с квантово-размерными областями // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 8. С. 873–880.
8. Солтанович О.А., Якимов Е.Б. Анализ температурных зависимостей вольт-фарадных характеристик светоизлучающих структур InGaIn/GaN с множественными квантовыми ямами // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 12. С. 1597–1603.
9. Lei W., Offer M., Lorke A. et al. Probing the band structure of InAs/GaAs quantum dots by capacitance-voltage and photoluminescence spectroscopy // APPLIED PHYSICS LETTERS. 2008. V. 92. P. 193111-1–193111-3.
10. Тарасова Е.А., Оболенская Е.С., Хананова А.В., Оболенский С.В. и др. Теоретические и экспериментальные исследования вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик НЕМТ-структур и полевых транзисторов // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 12. С. 1599–1604.
11. Brounkov P.N., Benyattou T., Guillot G. Simulation of the capacitance-voltage characteristics of a single-quantum-well structure based on the self-consistent solution of the Schrödinger and Poisson equations // J. Appl. Phys. 80 (2), 15 July 1996.
12. Оболенский С.В., Волкова Е.В., Логинов А.Б. и др. Комплексное исследование кластеров радиационных дефектов в GaAs-структурах после нейтронного воздействия // Письма в журнал технической физики. 2021. Т. 47. № 5. С. 38–41.
13. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
14. Кривулин Д.О., Пашенькин И.Ю., Горев Р.В., Юнин П.А., Сапожников М.В., Грунин А.В., Захарова С.А., Леонтьев В.Н. Влияние радиационного воздействия на магнитные свойства пленок ферромагнетик/IrMn с обменным сдвигом // Физика и техника полупроводников. 2023. Т. 93. № 7. С. 907–912.

ANALYSIS OF NONLINEAR DISTORTIONS OF DpHEMT STRUCTURES BASED ON A GaAs/InGaAs COMPOUND WITH DOUBLE-SIDED DELTA-DOPING

© 2024 O. L. Golikov^a, N. E. Kodochigov^a, A. S. Puzanov^a, S. V. Obolensky^a,
E. A. Tarasova^a, *, S. V. Khazanova^a

^aLobachevsky state university of Nizhny Novgorod (NNSU)
Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: tarasova@rf.unn.ru

The paper presents the results of studies of C–V characteristics of GaAs/In_{0.53}Ga_{0.47}As HEMT before and after neutron irradiation with a fluence of $(6.3 \pm 1.3) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Based on the experimentally obtained characteristics, the effective electron distribution profiles of the structure were calculated before and after radiation impact. The effect of radiation defects on the δ -layers of the structure was analyzed.

Keywords: AlGaAs/InGaAs/GaAs DpHEMT, neutron impact, effective concentration profile

REFERENCES

1. Agakhanyan T.M., Astvatsaturyan E.R., Skorobogatov P.K. Radiation effects in integrated circuits. M.: Energoatomizdat, 1989. 256 p.
2. Tarasova E.A., Obolensky S.V., Khazanova S.V., Grigorieva N.N., Golikov O.L., Ivanov A.B., Puzanov A.S. Compensation for the nonlinearity of the drain-gate current-voltage characteristic in field-effect transistors with a gate length of $\sim 100 \text{ nm}$ // Semiconductors. V. 54. No. 9. P. 968–973.
3. Petrovskaya A.N., Zubkov V.I. Capacitance-voltage measurements of heterostructures with InGaAs/GaAs quantum wells in the temperature range from 10 to 320 K // Semiconductors. 2009. V. 43. No. 10. P. 1368–1373.
4. Frolov D.S., Yakovlev G.E., Zubkov V.I. Technique for electrochemical capacitance-voltage profiling of heavily doped structures with a sharp impurity distribution profile // Semiconductors. 2019. V. 53. No. 2. P. 281–286.
5. Enisherlova K.L., Kolkovsky Yu.V., Bobrov E.A., Temper E.M., Kapilin S.A. Effect of defects with deep levels on the C–V characteristics of high-power AlGaIn/GaN/SiC HEMT // Microelectronics. 2019. V. 48. No. 1. P. 47–55.
6. Khazanova S.V., Degtyarev V.E., Tikhov S.V., Baidus N. V. Modeling of the effective concentration profile in InGaAs/GaAs heterostructures with delta-doped layers // Semiconductors. 2015. V. 49. No. 1. P. 53–57.
7. Yakovlev G.E., Dorokhin M.V., Zubkov V.I., Dudin A.L. and others. Features of electrochemical capacitance-voltage profiling of gallium arsenide light-emitting and pHEMT structures with quantum-sized regions // Semiconductors. 2018. V. 52. No. 8. P. 873–880.
8. Soltanovich O.A., Yakimov E.B. Analysis of temperature dependences of capacitance-voltage characteristics of light-emitting InGaIn/GaN structures with multiple quantum wells // Semiconductors. 2012. V. 46. No. 12. P. 1597–1603.
9. Lei W., Offer M., Lorke A. et al. Probing the band structure of InAs/GaAs quantum dots by capacitance-voltage and photoluminescence spectroscopy // APPLIED PHYSICS LETTERS. 2008. V. 92. P. 193111-1–193111-3.
10. Tarasova E.A., Obolenskaya E.S., Khananova A.V., Obolensky S.V. et al. Theoretical and experimental studies of current-voltage and capacitance-voltage characteristics of HEMT structures and field-effect transistors // Semiconductors. 2016. V. 50. No. 12. P. 1599–1604.
11. Brounkov P.N., Benyattou T., Guillot G. Simulation of the capacitance-voltage characteristics of a single-quantum-well structure based on the self-consistent solution of the Schrödinger and Poisson equations // J. Appl. Phys. 80 (2), 15 July 1996.
12. Obolensky S.V., Volkova E.V., Loginov A.B. and others. Comprehensive study of clusters of radiation defects in GaAs structures after neutron exposure // Technical Physics Letters. 2021. V. 47. No. 5. P. 38–41.
13. Ventzel E.S. Probability theory. M.: Nauka, 1969. 576 p.
14. Krivulin D.O., Pashenkin I.Yu., Gorev R.V., Yunin P.A., Sapozhnikov M.V., Grunin A.V., Zakharova S.A., Leontyev V.N. Influence of radiation on the magnetic properties of ferromagnetic/IrMn films with exchange shift // Physics and technology of semiconductors. 2023. V. 93. No. 7. P. 907–912.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК В ХОДЕ АКТИВАЦИИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА МИКРОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2024 г. Д. В. Нефедов^а, *, Н. О. Шабунин^б, Д. Н. Браташов^б

^аСаратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратов, Россия

^бСаратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

*E-mail: nefedov_dv@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Изучено влияние токовой активации электрическим импульсным пробоем на изменения морфологии поверхности и эмиссионные характеристики автоэмиссионного катода, выполненного на основе углеродных пленок, полученных осаждением в СВЧ-плазме газового разряда. Была проведена токовая активация данных пленок при приложении импульсов напряжения микросекундной длительности до возникновения электрического пробоя. Показано, что в ходе активации происходит изменение морфологии поверхности пленки в области пробоя с образованием микроразмерной эмитирующей структуры, которая значительно улучшает автоэмиссионные характеристики катодов на основе углеродных пленок.

Ключевые слова: автоэлектронная эмиссия, тонкопленочные автоэмиссионные катоды, углеродные пленки, активация пробоем

DOI: 10.31857/S0544126924010026

1. ВВЕДЕНИЕ

Автоэмиссионные катоды на основе углерода являются одним из типов источников электронов, применяемых в различных устройствах, включая электронную микроскопию, источники рентгеновского излучения и плоские дисплеи. Одной из основных проблем при использовании углеродных материалов в качестве катодов является сложность в достижении высокой плотности тока автоэмиссии при сохранении длительного срока службы. Катоды на основе углеродных материалов имеют ряд преимуществ и могут широко применяться в вакуумной и твердотельной электронной промышленности [1]. Перспективность этих материалов обусловлена высокой стойкостью к ионной бомбардировке, которая имеет место в условиях технического вакуума, механической прочностью, технологичностью и доступностью получения [2], а также способностью к низковольтной эмиссии электронов [3].

В ряде случаев для старта автоэмиссии требуется проводить активацию поверхности углеродного катода с последующей ее тренировкой для достижения максимальных величин токов [4]. В частности,

для углеродных нанотрубок процесс активации может заключаться в частичном механическом удалении или поднятии с помощью клейкой ленты верхнего слоя разупорядочено ориентированных трубок, их резистивном нагреве, выпрямлении под действием электрического тока или ионном облучении [5–8]. Способами активации других углеродных автоэмиссионных материалов могут являться термический отжиг, ионная бомбардировка, лазерное облучение и т.д. [9]. Например, в [10] было показано, что активация углеродных пленок отжигом при температуре до 800°C приводит к снижению порога начала эмиссии с 15 до 6 В/мкм. В алмазоподобных пленках необходимость первоначальной активации зависит от концентрации sp^2 -связей. Так, в пленках с низким значением sp^2 связанного углерода автоэмиссия возможна только после проведения активации, заключающейся в резком увеличении тока, при котором происходит вакуумный дуговой разряд между катодом и анодом [11]. В результате этой процедуры изменяется морфология пленки с образованием “бугорков” и проводящих sp^2 -каналов. Для пленок с высоким содержанием sp^2 -связей активации не требуется, а возможным способом увеличения автоэмиссионного тока

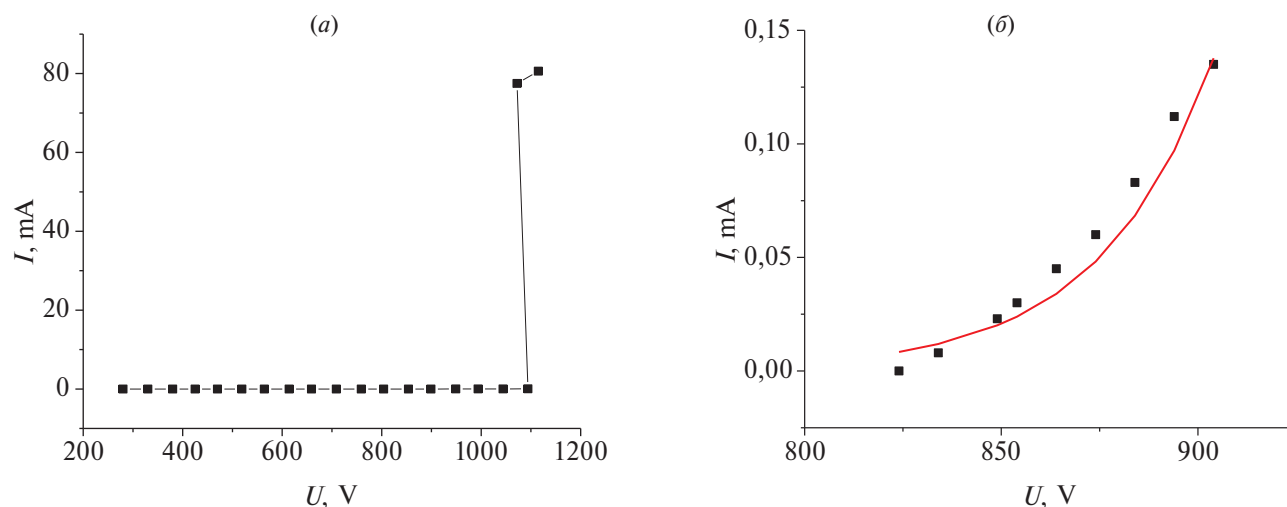


Рис. 1. Возникновение экстремального первоначального тока на образце с сопротивлением 29 кОм (а), начало протекания тока, точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация экспоненциальной зависимостью (б).

является воздействие повышенным электрическим полем в течение продолжительного времени [12]. Также возможно проведение активационных процедур, направленных на формирование проводящих каналов, позволяющих локально усилить электрическое поле [13, 14].

Как правило, активация углеродных пленок для автоэмиссионных применений заключается в воздействии на углеродный материал сильных электрических полей, что приводит к первоначальному электрическому пробое, в результате которого происходит образование дефектов и функциональных групп на поверхности материала, после чего наблюдается уменьшение порога начала эмиссии и существенное увеличение автоэмиссионного тока [11]. Образование дефектов и функциональных групп приводит к улучшению автоэмиссионных свойств материала за счет снижения работы выхода и увеличения коэффициента усиления поля, т.е. токовая активация приводит к изменению морфологии и структуры эмитирующей поверхности, делая ее более развитой и обладающей пониженной работой выхода [12].

Наиболее эффективным является метод активации импульсным напряжением [15]. В данном случае процесс активации заключается в приложении к материалу катода коротких, продолжительностью от нескольких микросекунд до нескольких миллисекунд, импульсов высокого напряжения. В результате таких активационных процедур образуется эмитирующая микроструктура. Нестабильность автоэмиссионного тока, как правило, связана с разрушением эмитирующих элементов при воздействии критических пондеромоторных нагрузок и интенсивной ионной бомбардировки, ускоряющей разрушение поверхности катода. После включения микровыступа в работу начинается его постепенное разрушение ионами и полем, а его

выход из строя возможен в результате постепенной усадки, либо после отрыва от катода или при возникновении взрывной электронной эмиссии (ВЭЭ), что приводит к образованию и включению в работу новых микровыступов.

Целью работы являлось выявление влияния токовой активации электрическим импульсным пробоем на изменение морфологии поверхности и эмиссионные характеристики тонкопленочного углеродного катода.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Процесс получения углеродных пленочных структур, использованных в данной работе, основан на разложении углеродосодержащего вещества (пары C_2H_5OH) в СВЧ-плазме с электронно-циклотронным резонансом. Осаждение осуществлялось на стеклянные подложки, давление паров рабочего вещества составляло 2.5×10^{-2} Па. Нагрев подложек производился до температуры $(300 \pm 10)^\circ C$. Толщина пленок уменьшалась в диапазоне от (200 ± 20) до (150 ± 10) нм при соответствующем росте поверхностного сопротивления, которое составляло 29, 72 и 230 кОм. Напряжение смещения на подложкодержателе в процессах плазмохимического осаждения составляло 300 В.

Экспериментальные исследования эмиссионных свойств углеродных пленочных структур производились на высоковакуумной установке УСУ-4 с непрерывной системой откачки. Образцы размещались в держателе карусельного типа, помещенного в установку, который через вакуумный ввод вращения позиционировался относительно молибденового анода диаметром 3 мм. Линейные перемещения анода производились через сильфонное соединение с помощью микрометрической

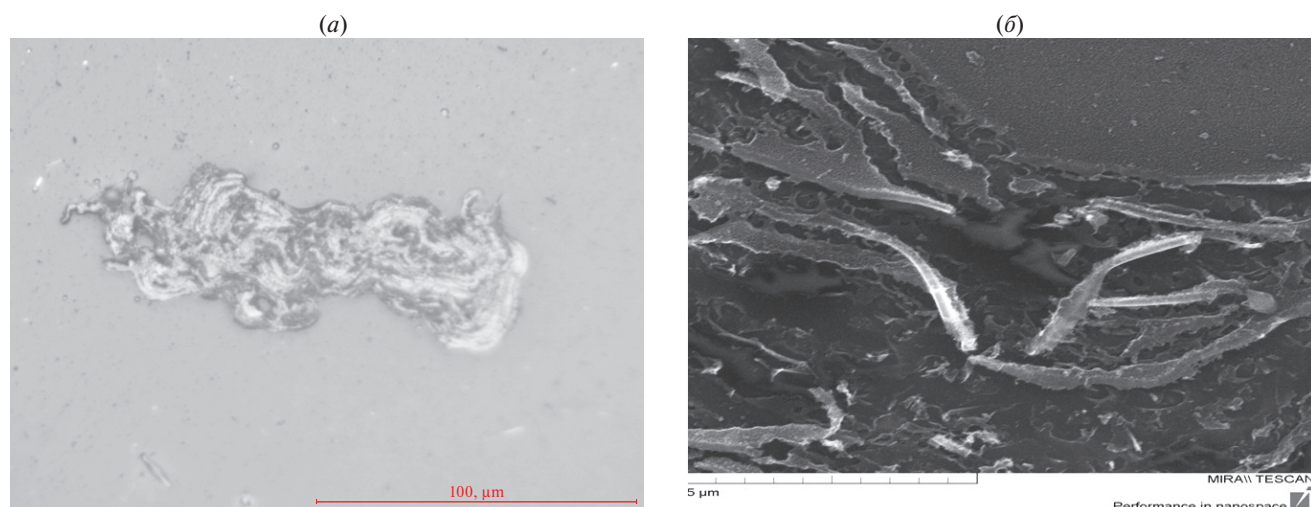


Рис. 2. Оптическая микроскопия области первоначального пробоя (а) и электронная микроскопия участка первоначального пробоя с фокусировкой на поверхностных образованиях (б). Образец с сопротивлением 29 кОм.

подвижки с точностью до 1 мкм. В данной работе расстояние между катодом и анодом устанавливалось равным 40 мкм. Безмасляная система откачки осуществлялась с помощью магниторазрядного насоса, что позволяло получать внутри установки вакуум до 1×10^{-6} Па.

Измерение автоэмиссионных характеристик производилось в импульсном режиме с помощью характериографа Эрбий-7176 с источником питания Fug HSP 5000-3500, обеспечивающим амплитуду импульсов до 3500 В. Длительность импульсов была фиксированной и составляла 10 мкс, время между импульсами — 400 мс.

Исследование морфологии поверхности производилось с помощью оптического микроскопа “Биолам-М1” и автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, производство фирмы Tescan в лаборатории диагностики

наноматериалов и структур Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм. Исследования проводились при уровне вакуума порядка 10^{-2} Па.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света производилось с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния света Renishaw inVia на длине волны лазера 785 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Токовая активация автоэмиссионного катода на основе углеродных пленок происходила в результате мгновенного возникновения экстремально высокого первоначального тока (рис. 1, а). При последующих измерениях ток катод—анод начинается

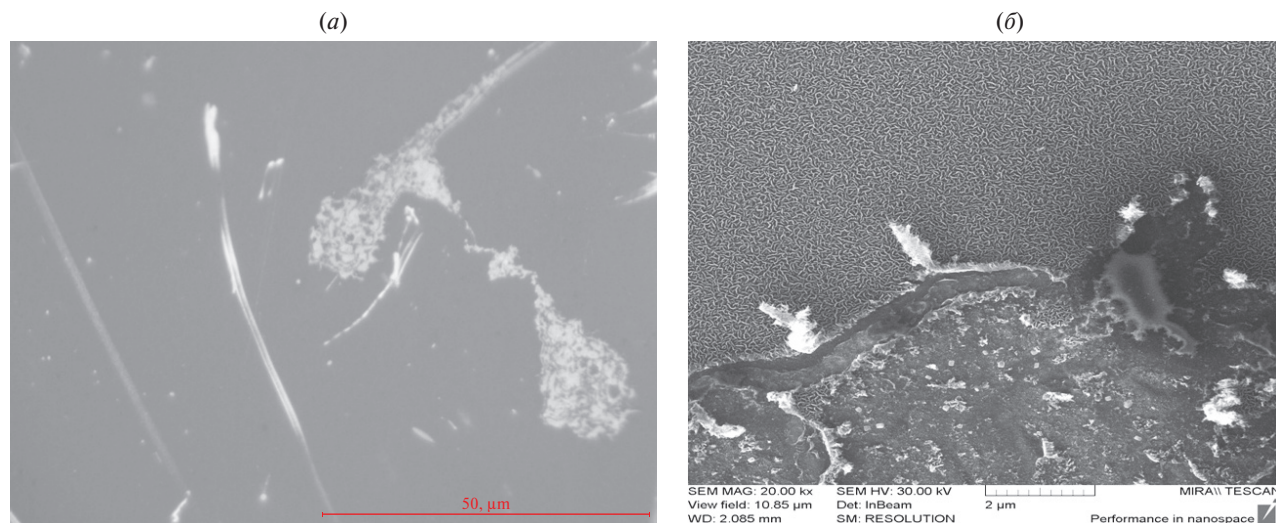


Рис. 3. Оптическая микроскопия области первоначального пробоя (а) и электронная микроскопия участка первоначального пробоя с фокусировкой на поверхностных образованиях (б). Образец с сопротивлением 230 кОм.

при меньшем напряжении и имеет характер близкий к экспоненциальному (рис. 1, б).

В ходе оптической микроскопии было установлено, что при протекании первоначального тока экстремальной величины происходит нарушение целостности пленки (рис. 2, а и рис. 3, а) с появлением поверхностных образований, сформированных из исходной пленки (рис. 2, б и рис. 3, б).

Исследования структурных особенностей исходных пленок, проведенные методом Рамановской спектроскопии, и график отношения интенсивностей полос D и G показаны на рис. 4.

В ходе дальнейших измерений автоэмиссионных вольт-амперных характеристик (ВАХ) в каждой из исследуемых пленок при некотором критическом напряжении происходили электрические пробои, после которых снижался порог начала эмиссии (рис. 5, а), а максимальный ток существенно увеличивался по сравнению со структурой после активации (рис. 5, б).

Вместе с этим существенно увеличивался размер области пробоя с соответствующим увеличением числа поверхностных образований (рис. 6).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения исследований было обнаружено, что при токовой активации происходит пробой вакуумного промежутка с возникновением дугового разряда. Это явление можно наблюдать при первом измерении ВАХ (см. рис. 1, а), когда по мере увеличения напряжения анодный ток отсутствует, а при некотором критическом напряжении происходит мгновенное возникновение экстремально высокого первоначального тока со значениями, которые впоследствии не достигаются при нормальном режиме функционирования. В момент первоначального возникновения пробойного тока в месте расположения анода отмечались небольшие вспышки света. При этом имело место падение напряжения, что характерно для дугового разряда, для которого также свойственны высокая плотность тока и высокая концентрация заряженных частиц в прикатодной области, что и выразилось в мгновенном возникновении тока.

Как показывает оптическая микроскопия, возникновение дугового разряда приводит к нарушению целостности углеродной пленки (см. рис. 2, а и рис. 3, а) с возникновением поверхностных образований (см. рис. 2, б и рис. 3, б), которые выполняют роль эмиссионных центров (ЭЦ). Характер углеродных образований тесно связан с толщиной пленки. Так, для пленок относительно большой толщины и, как следствие, с низким сопротивлением (29 и 72 кОм) наблюдается образование лент с протяженными торцами, толщина которых лимитируется толщиной исходной пленки, а длина определяется прохождением дугового

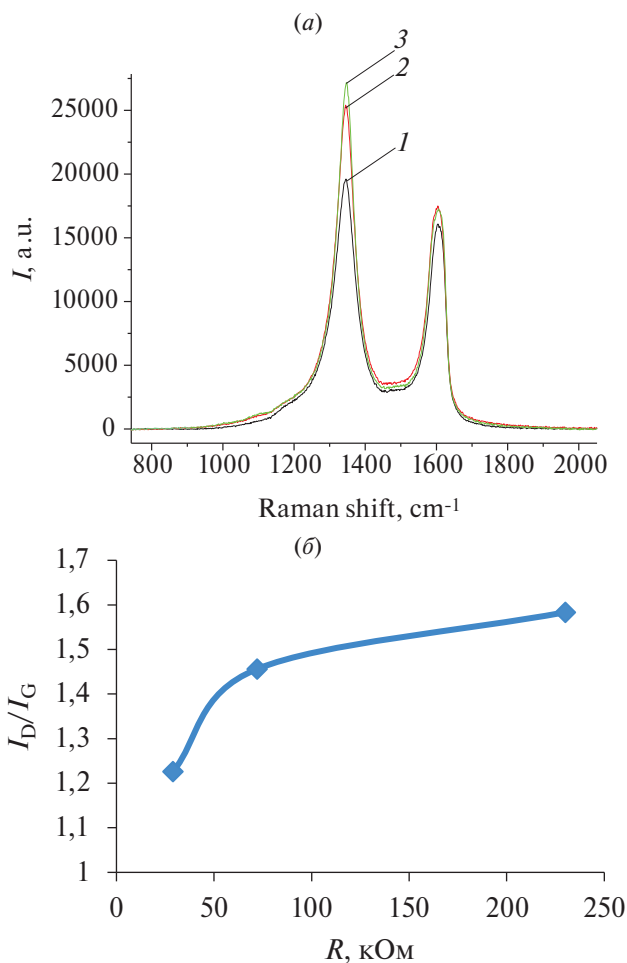


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света для трех образцов с сопротивлениями: 1 – 29 кОм, 2 – 72 кОм, 3 – 230 кОм (а); отношение интенсивностей полос D и G (б).

разряда (см. рис. 2, б). В этом случае эмиссия, по всей видимости, идет с торца ленты, обращенной к аноду. На пленке минимальной толщины наблюдается появление коротких, изрезанных торцов пленки, образовавшихся после возникновения электрического пробоя (см. рис. 3, б).

Структурные исследования, проведенные с помощью Рамановской спектроскопии, показали, что спектры исследованных углеродных пленок имеют вид, характерный для углеродных материалов, содержащих включения нанокристаллического графита, как, например, описано в [16]. Отличия пленок различной толщины отражаются только в интенсивности D -полосы, отвечающей за разупорядоченность структуры. С ростом толщины пленки степень разупорядоченности снижается, а G -полоса имеет интенсивность, практически не зависящую от толщины пленки (см. рис. 4, а). Согласно отношению интенсивностей I полос D и G [17] продольный размер графитового нанокристаллита L_a снижается по мере роста отношения

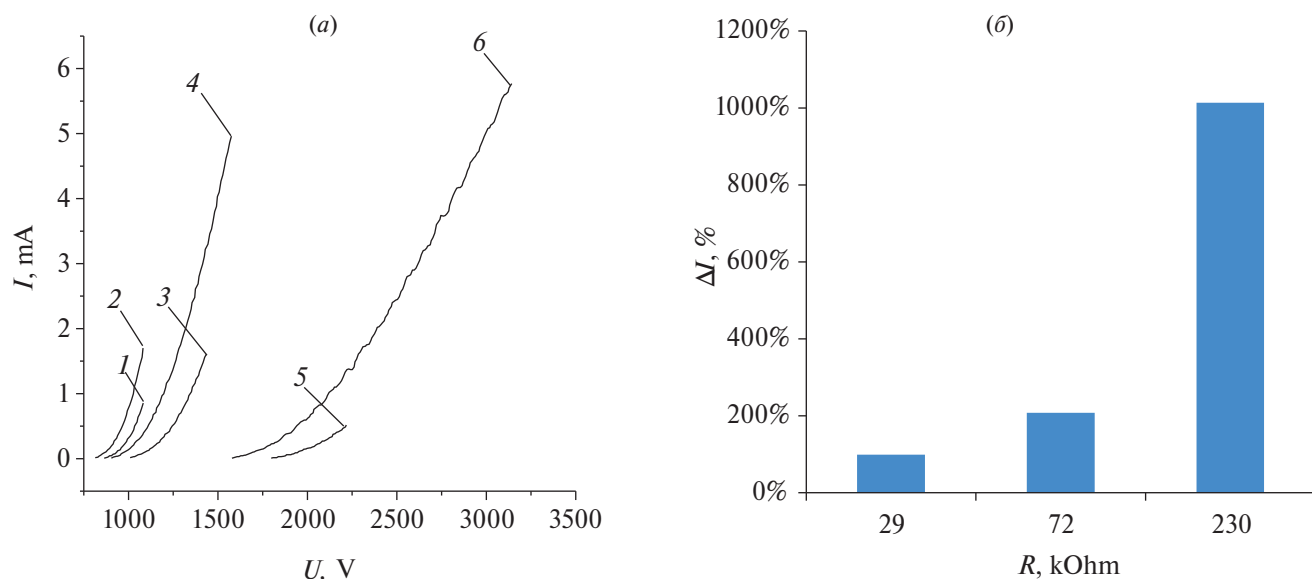


Рис. 5. ВАХ образцов различных сопротивлений до возникновения пробоев: 1 – 29 кОм, 3 – 72 кОм, 5 – 230 кОм, и после: 2 – 29 кОм, 4 – 72 кОм, 6 – 230 кОм (а); изменение максимального тока после пробоя в зависимости от сопротивления образца (б).

I_D/I_G . В нашем случае с ростом сопротивления, т.е. с уменьшением толщины пленки, мы имеем увеличение I_D/I_G (см. рис. 4, б). Таким образом, для более тонкой пленки характерны менее протяженные графитовые кристаллиты. Это приводит к снижению эффекта усиления поля на элементах внутренней структуры [18], что ведет к росту порога начала эмиссии.

Как было отмечено ранее, при приложении напряжения к активированной структуре ток начинается при меньшем его значении, чем в момент активации, а рост тока имеет характер близкий к экспоненциальному (см. рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что в ходе активационной процедуры

происходит локальное формирование ЭЦ, а сама углеродная пленка в этой области приобретает эмиссионную способность. В ходе дальнейших измерений с увеличением амплитуды импульсов при некотором критическом напряжении возникает токовая нестабильность, в ходе которой происходит ВЭЭ с последующим вакуумным пробоем, приводящим к повторному изменению морфологии поверхности [19]. В результате произошедшего пробоя размеры пробойного пятна увеличиваются (см. рис. 6, а), и как следствие, становится больше поверхностных образований в месте пробоя (см. рис. 6, б).

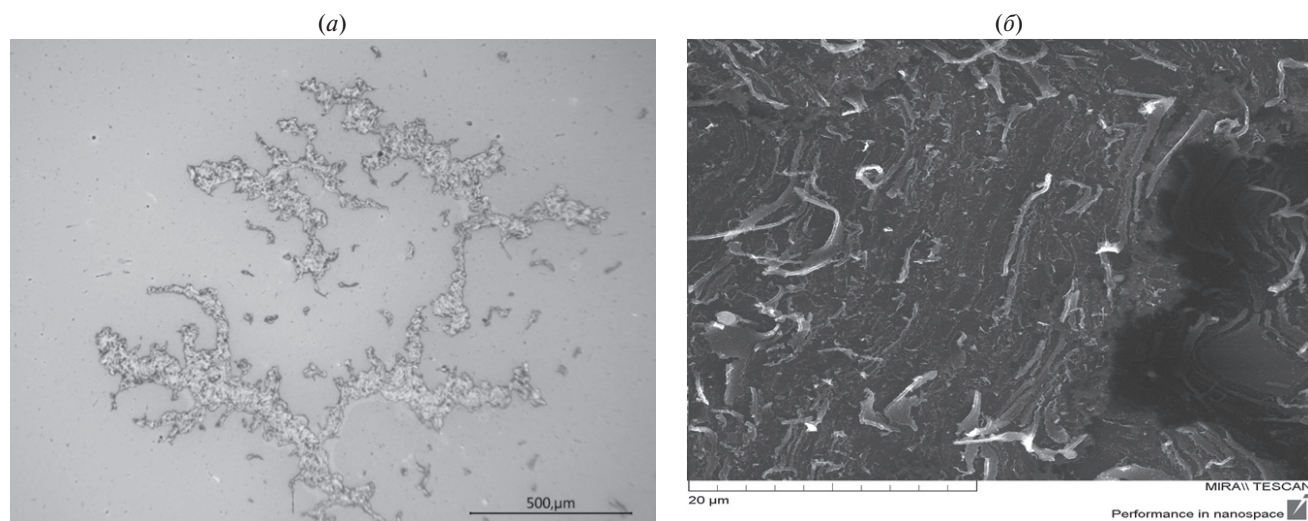


Рис. 6. Оптическая микроскопия поверхности пленки после пробоя (а), электронная микроскопия массива поверхностных образований (б). Образец с сопротивлением 29 кОм.

Вместе с этим по результатам измерения автоэмиссионных ВАХ видно (см. рис. 5, а), что по мере роста сопротивления пленки увеличивается и величина максимального тока. Это связано, в первую очередь, с видом сформировавшихся ЭЦ. Так, ленты обеспечивают максимальную крутизну ВАХ при относительно небольшом пороговом напряжении, которое отчасти снижается благодаря уменьшению расстояния катод—анод, но имеют невысокую электрическую прочность и термическую стабильность ввиду малого сечения и удаленности от подложки. Для этого вида ЭЦ наиболее характерно возникновение ВЭЭ с последующим дуговым разрядом, что инициирует очередной этап изменения морфологии поверхности. В свою очередь, более тонкая пленка, в которой формируются торцевые ЭЦ, обеспечивает максимальное значение автоэмиссионного тока при более высоких напряжениях, но характер ВАХ становится более пологим. Уменьшение крутизны ВАХ, по всей видимости, связано с появлением термоэмиссии и переходом ЭЦ к работе в режиме термоавтоэлектронной эмиссии (см. кривые 5, б, рис. 5, а). Вместе с тем торцевые ЭЦ более устойчивы к нагреву благодаря оптимальному режиму теплоотвода за счет максимальной приближенности ЭЦ к подложке. Также в устойчивости торцевых ЭЦ немалую роль играет собственное сопротивление пленки, которое является балластным сопротивлением, гасящим токи критической величины.

По результатам электронной микроскопии было установлено, что в ходе активации формируется первоначальная эмиссионная структура, состоящая из относительно небольшого числа поверхностных образований. Эта первоначальная структура является в каком-то смысле “затравочной”. Она обеспечивает появление первоначального тока и выходит из строя в результате последующего пробоя с образованием поверхностных образований — лент, направленных к аноду в случае низкоомных пленок, и увеличивает количество и протяженность эмитирующих торцов для случая высокоомных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было установлено, что для углеродных пленок с включениями нанокристаллического графита в результате токовой активации возникает дуговой вакуумный пробой, при котором формируются различные виды ЭЦ. Для более толстых пленок характерно появление поверхностных образований — лент и протяженных торцов пленки. С уменьшением толщины происходит преимущественное образование торцов пленки относительно небольшой протяженности. Вместе с этим на эмиссионные характеристики существенным образом влияет вид ЭЦ и продольные размеры нанографитовых включений: ленты и протяженные торцы

в совокупности с более протяженными кристаллитами обеспечивают более низкий порог начала эмиссии и крутую ВАХ, а торцевые ЭЦ дают максимальный ток. Первоначальные ЭЦ, образовавшиеся после активации в ходе измерений, создают условия для возникновения ВЭЭ, при которой происходит дуговой разряд, приводящий к изменению морфологии поверхности пленки и выделению новых ЭЦ. Таким образом, ЭЦ, возникшие после активации, являются своего рода “затравкой”, создающей условия для образования новых ЭЦ в ходе повторного (формирующего) пробоя.

Полученные результаты могут быть использованы при создании источников электронов для элементов тонкопленочных вакуумных интегральных микросхем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Egorov N.V., Sheshin E.P. Carbon-Based Field Emitters: Properties and Applications // Topics in Applied Physics. 2020. V. 135. P. 449–528. https://doi.org/10.1007/978-3-030-47291-7_10.
2. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ, 2001. 288 с.
3. Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П. Автоэлектронная эмиссия в графитоподобных пленках // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 89–95.
4. Wächter R., Cordery A., Proffitt S., Foord J. Influence of film deposition parameters on the field emission properties of diamond-like carbon films // Diamond and Related Materials. 1998. V. 7. № 5. P. 687–691. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00279-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00279-3).
5. Xiomara C., Huaizhi G., Bo G., Lei A., Guohua C., Otto Z. A carbon nanotube field emission cathode with high current density and long-term stability // Nanotechnology. 2009. V. 20. № 32. P. 325–707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/32/325707>.
6. Vink J., Gillies M., Kriege J.C. Enhanced field emission from printed carbon nanotubes by mechanical surface modification // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 17. P. 3552–3554. <https://doi.org/10.1063/1.1622789>.
7. Weihua L., Xin L., Changchun Zh. Improving the emission characteristics of a carbon nanotube cathode in an aging process // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. № 9. P. 833–837. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.02.015>.
8. Guo P.S., Chen T., Chen Y.W., Zhang Z.J., Feng T., Wang L.L., Lin L.F., Sun Z., Zheng Z.H. Fabrication of field emission display prototype utilizing printed carbon nanotubes/nanofibers emitters // Solid-State Electronics. 2008. V. 52. № 6. P. 877–881. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2008.01.023>.

9. Bobkov A.F., Davidov E.V., Zaitsev S.V., Karpov A.V., Kozodaev M.A., Nikolaeva I.N., Popov M.O., Skorokhodov E.N., Suvorov A.L., Cheblukov Yu.N. Some aspects of the use of carbon materials in field electron emission cathodes // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2001. V. 19. № 32. P. 32–38.
<https://doi.org/10.1116/1.1340017>.
10. Li J.J., Gu C.Z., Peng H.Y., Wu H.H., Zheng W.T., Jin Z.S. Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures // *Applied Surface Science*. 2005. V. 251. № 1–4. P. 236–241.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.102>.
11. Gröning O., Küttel O. M., Schaller E., Gröning P., Schlapbach L. Vacuum arc discharges preceding high electron field emission from carbon films // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 4. P. 476–478.
<https://doi.org/10.1063/1.118145>.
12. Gröning O., Küttel O.M., Schaller E., Gröning P., Schlapbach L. Field emission from DLC films // *Applied Surface Science*. 1997. V. 111. P. 135–139.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00713-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00713-1).
13. Evtukh A., Litovchenko V.G., Semenenko M., Yilmazoglu O., Mutamba K., Hartnagel H., Pavlidis D. Formation of conducting nanochannels in diamond-like carbon films // *Semiconductor science and technology*. 2006. V. 21. P. 1326–1330.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/9/018>.
14. Semenenko M., Okrepka G., Yilmazoglu O., Hartnagel H., Pavlidis D. Electrical conditioning of diamond-like carbon films for the formation of coated field emission cathodes // *Applied Surface Science*. 2010. V. 257. № 2. P. 388–392.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.089>.
15. Jarviss J.D., Andrews H.L., Brau C.A., Choi B.K., Davidson J., Kang W.P., Wong Y.M. Uniformity conditioning of diamond field emitter arrays // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2009. V. 27. P. 2264.
<https://doi.org/10.1116/1.3212915>.
16. Dennison J.R., Holtz M., Swain G. Raman Spectroscopy of Carbon Materials // *Journal Articles*. 1996. V. 11. № 8. P. 38–45.
17. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H. *et al.* General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. № 16. P. 163106.
18. Эйдельман Е.Д., Архипов А.В. Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент // *Успехи физических наук*. 2020. Т. 190. № 7. С. 693–714.
<https://doi.org/10.3367/UFN.2019.06.038576>
19. Неведов Д.В., Яфаров Р.К. Импульсный вакуумно-плазменный пробой при сильноточной автоэмиссии планарно-торцевых наноалмазографитовых катодов // Тезисы докладов XV Всероссийской конференции молодых ученых “Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика”. СФ ИРЭ им. В.А. Котельникова. РАН. Саратов, 2020. С. 184–185.

STRUCTURING OF THE SURFACE OF THIN CARBON FILMS DURING ACTIVATION BY MICROSECOND CURRENT PULSES

D. V. Nefedov^a, N. O. Shabunin^a, D. N. Bratashov^b

^aSaratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Saratov, Russia

^bSaratov State University, Saratov, Russia

The influence of current activation by electric pulse breakdown on changes in surface morphology and emission characteristics of a field emission cathode made on the basis of carbon films obtained by deposition in a microwave gas discharge plasma was studied. Current activation of these films was carried out by applying voltage pulses of microsecond duration until an electrical breakdown occurred. It is shown that during activation, the morphology of the film surface in the breakdown region changes with the formation of a micro-sized emitting structure, which significantly improves the field emission characteristics of cathodes based on carbon films.

Keywords: field emission, thin film field emission cathodes, carbon films, activation by breakdown

REFERENCES

1. Egorov N.V., Sheshin E.P. Carbon-Based Field Emitters: Properties and Applications // *Topics in Applied Physics*. 2020. V. 135. P. 449–528.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-47291-7_10.
2. Sheshin E.P. Surface structure and field emission properties of carbon materials. M.: Publishing house. MIPT, 2001. 288 p. (in Russian).
3. Obraztsov A.N., Pavlovskii I.Y., Volkov A.P. Field electron emission in graphite-like films // *Tech. Phys.* 46, 1437–1443 (2001).
<https://doi.org/10.1134/1.1418509>
4. Wächter R., Cordery A., Proffitt S., Foord J. Influence of film deposition parameters on the field emission properties of diamond-like carbon films // *Diamond and Related Materials*. 1998. V. 7. № 5. P. 687–691.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00279-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00279-3).

5. *Xiomara C., Huaizhi G., Bo G., Lei A., Guohua C., Otto Z.* A carbon nanotube field emission cathode with high current density and long-term stability // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 32. P. 325–707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/32/325707>.
6. *Vink J., Gillies M., Kriege J.* Enhanced field emission from printed carbon nanotubes by mechanical surface modification // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 17. P. 3552–3554. <https://doi.org/10.1063/1.1622789>.
7. *Weihua L., Xin L., Changchun Zh.* Improving the emission characteristics of a carbon nanotube cathode in an aging process // *Ultramicroscopy*. 2007. V. 107. № 9. P. 833–837. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.02.015>.
8. *Guo P., Chen T., Chen Y., Zhang Z., Feng T., Wang L., Lin L., Sun Z., Zheng Z.* Fabrication of field emission display prototype utilizing printed carbon nanotubes/nanofibers emitters // *Solid-State Electronics*. 2008. V. 52. № 6. P. 877–881. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2008.01.023>.
9. *Bobkov A.F., Davidov E.V., Zaitsev S.V., Karpov A.V., Kozodaev M.A., Nikolaeva I.N., Popov M.O., Skorokhodov E.N., Suvorov A.L., Cheblukov Yu.N.* Some aspects of the use of carbon materials in field electron emission cathodes // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2001. V. 19. № 32. P. 32–38. <https://doi.org/10.1116/1.1340017>.
10. *Li J.J., Gu C.Z., Peng H.Y., Wu H.H., Zheng W.T., Jin Z.S.* Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures // *Applied Surface Science*. 2005. V. 251. № 1–4. P. 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.102>.
11. *Gröning O., Küttel O., Schaller E., Gröning P., Schlapbach L.* Vacuum arc discharges preceding high electron field emission from carbon films // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 4. P. 476–478. <https://doi.org/10.1063/1.118145>.
12. *Gröning O., Küttel O., Schaller E., Gröning P., Schlapbach L.* Field emission from DLC films // *Applied Surface Science*. 1997. V. 111. P. 135–139. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00713-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00713-1).
13. *Evtukh A., Litovchenko V., Semenenko M., Yilmazoglu O., Mutamba K., Hartnagel H., Pavlidis D.* Formation of conducting nanochannels in diamond-like carbon films // *Semiconductor science and technology*. 2006. V. 21. P. 1326–1330. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/9/018>.
14. *Semenenko M., Okrepka G., Yilmazoglu O., Hartnagel H., Pavlidis D.* Electrical conditioning of diamond-like carbon films for the formation of coated field emission cathodes // *Applied Surface Science*. 2010. V. 257. № 2. P. 388–392. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.089>.
15. *Jarvisa J., Andrews H., Brau C., Choi B., Davidson J., Kang W., Wong Y.* Uniformity conditioning of diamond field emitter arrays // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2009. V. 27. P. 2264. <https://doi.org/10.1116/1.3212915>.
16. *Dennison J., Holtz M., Swain G.* Raman Spectroscopy of Carbon Materials // *Journal Articles*. 1996. V. 11. № 8. P. 38–45.
17. *Cançado L., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y., Mizusaki H. et al.* General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. № 16. P. 163106.
18. *Eidelman E.D., Arkhipov A.V.* Field emission from carbon nanostructures: models and experiment // *Phys. Usp.* 63648–667 (2020); <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.06.038576>.
19. *Nefedov D.V., Yafarov R.K.* Pulsed vacuum-plasma breakdown during high-current field emission of planar-end nanodiamond-graphite cathodes. Abstracts of the XV All-Russian Conference of Young Scientists “Nanoelectronics, Nanophotonics and Nonlinear Physics”. SF IRE. V. A. Kotelnikov RAS. Saratov, 2020. P. 184–185.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО 4Н–SiC И БИНАРНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Si–C–Li

© 2024 г. М. М. Асадов^{a, b, *}, С. С. Гусейнова^c, С. Н. Мустафаева^c,
С. О. Маммадова^c, В. Ф. Лукичев^{d, **}

^aИнститут катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева Министерство науки
и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

^bНаучно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти,
газа и химии АГУНП, Баку, Азербайджан

^cИнститут физики Министерство науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

^dФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mirasadov@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 10.10.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

В равновесной модели системы твердая поверхность — адатом, включающей трехмерную межфазную поверхность, рассмотрены изменения поверхностных свойств с учетом химического потенциала за счет действия поверхностного натяжения. Проанализирована связь между химическим потенциалом и электрохимическим потенциалом i -го компонента в электрохимической ячейке.

Используя теорию функционала плотности (DFT), исследованы адсорбционные, электронные и термодинамические свойства $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек кристаллических соединений A_mB_n ($A_mB_n = 4H-SiC, \alpha-Li_2C_2, Li_mSi_n$, где n и m — стехиометрические коэффициенты) граничных бинарных систем тройной фазовой диаграммы Si–C–Li. Стабильность фаз A_mB_n и расчеты свойств проводили с обменно-корреляционным функционалом в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE). Рассчитаны параметры кристаллических структур соединений A_mB_n , энергия адсорбции адатома лития ($E_{Li_{ads}}$) на подложке 4H–SiC, электронная структура и термодинамические свойства суперъячеек A_mB_n . Определены термодинамически стабильные конфигурации суперъячеек 4H–SiC–Li_{ads}, имеющие разные расположения Li_{ads}. Проведены DFT GGA PBE расчеты энтальпии образования соединений A_mB_n в тройной системе Si–C–Li. Учитывая изменения свободной энергии Гиббса в твердофазных реакциях обмена между бинарными соединениями, установлены равновесные разрезы (конноды) в концентрационном треугольнике фазовой диаграммы Si–C–Li. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы Si–C–Li при 298 К. Анализированы закономерности диффузионных процессов, которые связаны с перемещением частиц на поверхностном слое образца 6H–SiC. В двух температурных интервалах (769–973 и 1873–2673 К) вычислена энергия активации диффузии лития в 6H–SiC из соотношения вида Аррениуса.

Ключевые слова: химический потенциал, DFT GGA PBE расчет, суперъячейки бинарных соединений, система Si–C–Li, энергия адсорбции, электронная структура, энергия образования, диффузия лития в SiC

DOI: 10.31857/S0544126924010031

1. ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе бинарных соединений A_mB_n тройной системы Si–C–Li в последние годы интенсивно исследуются как материалы электрода (анода) для перезаряжаемых Li-ионных батарей (LIB). В указанном плане политипы полупроводникового соединения SiC [1], полуметаллические фазы

Li_2C_2 [2] и Li_mSi_n [3] являются важными ионными проводниками и ионообменниками для LIB [4].

Фазовые равновесия, термодинамические свойства и структура бинарных и некоторых тройных сплавов системы Si–C–Li изучены ранее [5–8]. Структура, состав и свойства материалов электрода сильно влияют на характеристики LIB.

Система Si—C. SiC является единственным соединением в системе Si—C. SiC имеет несколько политипов: кубическая (3C—SiC цинковая обманка), гексагональные политипы (2H—SiC вюрцит, 4H—SiC, 6H—SiC) и ромбоэдрическая (15R) [9–11]. Политипия, которая является частным случаем полиморфизма, усложняет синтез соединения SiC с заданной структурой и свойствами. В данной работе исследованы суперъядейки на основе фазы 4H—SiC, которая имеет электронный тип проводимости и обладает адсорбционными свойствами [1].

Система Li—C. В этой системе образуются 10 бинарных соединений Li_mSi_n (Li_4C , Li_6C_2 , Li_2C_2 , Li_8C_3 , Li_6C_3 , Li_4C_3 , Li_4C_5 , LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{16}) [12]. За исключением Li_2C_2 , указанные составы Li_mSi_n термодинамически метастабильны.

Соединение $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ имеет высокую теоретическую удельную емкость ($1400 \text{ мА} \times \text{ч/г}$). Длина связи C—C в фазе Li_2C_2 , равная $1.226 \text{ \AA}$, по рентгеновским данным соответствует межатомным расстояниям для тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$. Соединение Li_2C_2 имеет фазовый переход ($\alpha \leftrightarrow \beta$) при $T \approx 693 \text{ К}$. Параметры решетки низкотемпературной орторомбической модификации $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ (пространственная группа $Immm$, № 71, $Z = 2$) следующие [12, 13]: $a = 3.6520(1) \text{ \AA}$, $b = 4.8312(2) \text{ \AA}$, $c = 5.4344(1) \text{ \AA}$, $V = 95.8781 \text{ \AA}^3$. Параметр элементарной ячейки кубической гранецентрированной модификации $\beta\text{-Li}_2\text{C}_2$ составляет $a = 5.965 \text{ \AA}$.

Структурные изменения $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ при высоком давлении исследованы методом рамановской спектроскопии до давлений 30 ГПа при комнатной температуре [14]. Кристаллическая структура, плотность состояний, а также зонная структура $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ изучены методом DFT [15]. Низкая электропроводность $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ затрудняет его применение в LIB. Условие синтеза нанолитов на основе Li_2C_2 описано в работе [16].

Система Li—Si. Кремниевый анод, как и графит, обладает высокой удельной емкостью хранения Li в LIB. Однако поглощение Li кремниевым анодом в LIB приводит к образованию интерметаллических соединений Li_mSi_n [5]. В этом случае могут увеличиваться объемные свойства анода Li_mSi_n , что усиливает деградацию анода LIB при циклировании [6]. В системе Li—Si образуются несколько соединений (LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) [17–22]. Промежуточные фазы Li_mSi_n системы Li—Si могут быть альтернативными материалами графиту для анода LIB [17, 18]. Это связано с высокой теоретической емкостью Li_mSi_n (например, для $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ — $3579 \text{ мА} \times \text{ч/г}$) при комнатной температуре [19], высокой концентрацией Si в земной коре и низким плато напряжения ($\sim 0.4 \text{ В}$ против Li/Li^+) в LIB [20]. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства твердых сплавов и бинарных соединений Li_mSi_n системы Li—Si изучены в [20, 21]. Зонная структура, электронные и механические

свойства кристаллических и аморфных сплавов Li—Si в [23–25] изучены методом DFT.

Термодинамические свойства Li_mSi_n , в частности энтальпия образования и теплоемкость сплавов и соединений Li—Si, также изучены: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [26], $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_3$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [27], $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [26, 28], $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ [29], LiSi [30], $\text{Li}_{1-x}\text{Si}_x\text{:Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 [31], $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [32].

Система Si—C—Li. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства сплавов тройной системы Si—C—Li изучены в работе [6]. Приведены результаты экспериментов по отжигу сплавов Si—C—Li и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлены области трехфазных равновесий при 903–923 К. Проведено термодинамическое описание тройной системы Si—C—Li с учетом данных по двойным граничным системам Si—Li, C—Li и Si—C. Растворимость Li в соединениях систем Li—C, Li—Si, а также в SiC в твердом состоянии незначительна [5–7]. Термодинамическим методом рассчитаны отдельные участки фазовой диаграммы Si—C—Li [5,6].

Цель настоящей работы связана с моделированием термодинамических, адсорбционных и диффузионных свойств политипа 4H—SiC, содержащего литий. Проведен DFT расчет энергии адсорбции атома лития в гексагональном политипе 4H—SiC, электронной структуры, энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) соединений A_mB_n ($\text{A}_m\text{B}_n = 4\text{H—SiC}$, $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$, Li_mSi_n). С учетом опытных данных рассчитаны фазовые равновесия в системе Si—C—Li в твердом состоянии и диффузионные характеристики лития в политипе 6H—SiC в широком температурном интервале.

2. МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Структурные, адсорбционные, электронные и термодинамические свойства бинарных соединений A_mB_n системы Si—C—Li рассчитаны методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программы ATK [33, 34]. Обменно-корреляционные эффекты рассчитаны в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE) [35]. DFT GGA PBE расчеты полных энергий $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъядеек соединений проводили на предварительно релаксированных ячейках. Расчеты проводили разложением волновых функций в базисном наборе в виде плоских волн с использованием соответствующих “суперъядеек”. Количество плоских волн определяли обрезанием кинетической энергии с учетом валентных электронов атомов ($\text{Si—[Ne]3s}^2\text{3p}^2$, $\text{C—[Ne]2s}^2\text{2p}^2$, Li—[He]2s^1) в основном состоянии. Кинетическая энергия отсечки в разложении псевдволновых функций выбиралась от 450 до 500 эВ. Допуски сходимости при DFT GGA PBE оптимизации

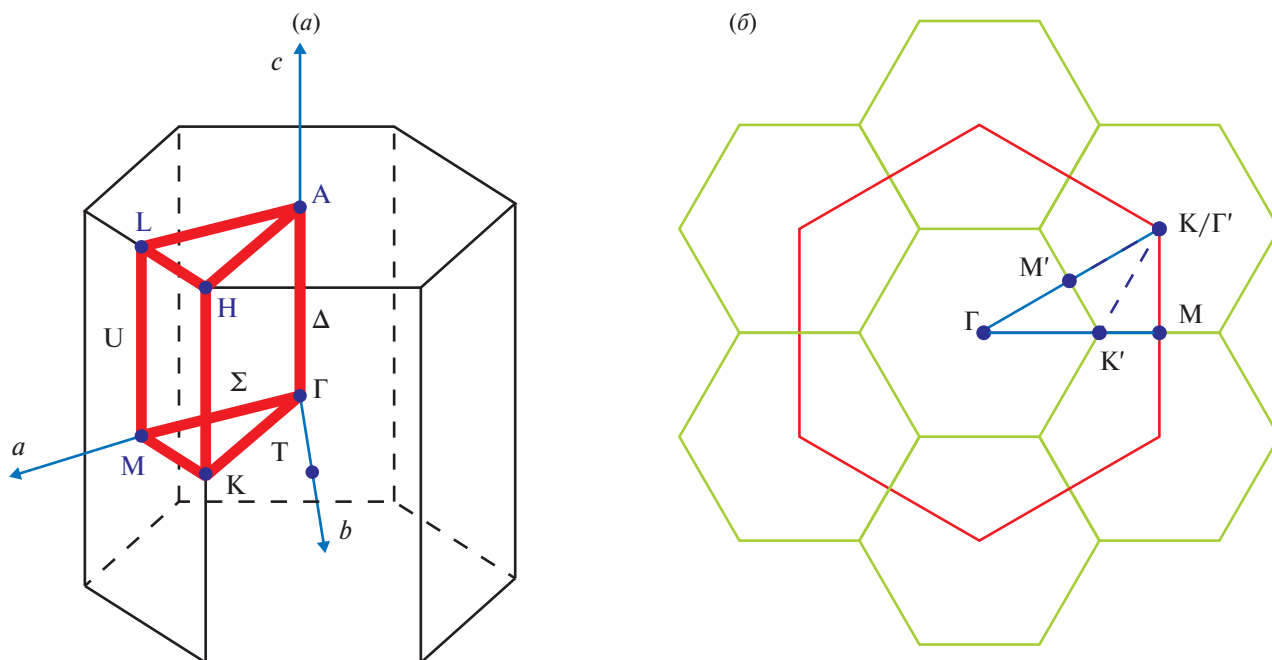


Рис. 1. Схема зоны Бриллюэна (ЗВ) гексагонального политипа 4H-SiC (а) и ЗВ элементарной ячейки 4H-SiC (б).

постоянных кристаллических решеток соединений системы Si-C-Li для энергии обрезания составляли 10^{-5} эВ/атом. А для изменения электрической силы, действующей на ядра молекул в веществе, допуски сходимости были 0.03 эВ/Å.

Параметры элементарных ячеек соединений A_mB_n рассчитывали в обратном пространстве в первой зоне Бриллюэна (рис. 1, а, б). В зоне Бриллюэна интегрирование проводили схемой Монхорста-Пака [36] с плоской сеткой размерностью $5 \times 5 \times 1$ k -точек. Сходимость релаксированной энергии по отношению к выборке k -точки составляла ≥ 5 мэВ на формульную единицу соединения.

Расчет энергии адсорбции. Энергию адсорбции лития $E_{Li_{ads}}$ на поверхности политипа 4H-SiC рассчитывали по методике DFT GGA PBE, аналогично работе [37]. Нами были рассмотрены три различные конфигурации (укладки) расположения адатома на подложке, т.е. расчет проводили для трех разных центров адсорбции (В-, Н- и Т-сайты) адатома Li_{ads} на поверхности 4H-SiC. Здесь В-сайт — мостиковое расположение адатома на подложке 4H-SiC, Н-сайт — расположение адатома Li_{ads} в углублении в гексагональной структуре 4H-SiC и Т-сайт — расположение адатома Li_{ads} сверху атомов Si и/или С подложки.

А точнее, в В-сайте адатома Li_{ads} расположен в мостиковом участке между Si-C связи, в Н-сайте Li_{ads} расположен в центре шестичленного кольца Si-C связи и Т-сайте адатом расположен сверху атомов Si и/или С в структуре карбида кремния,

включающего адатом лития 4H-SiC- Li_{ads} . Энергию адсорбции $E_{Li_{ads}}$ адатома Li_{ads} на подложке 4H-SiC вычисляли по формуле

$$E_{Li_{ads}} = \frac{1}{n_{Li}} (E_{SiC-Li_{ads}} - E_{SiC} - n_{Li} E_{Li}), \quad (1)$$

где $E_{SiC-Li_{ads}}$ и E_{SiC} — полные энергии поверхностей 4H-SiC- Li_{ads} и 4H-SiC соответственно; n_{Li} — количество адатома лития; E_{Li} — энергия изолированного атома лития.

Сначала DFT GGA PBE вычисляли энергии E_{SiC} , E_{Li} и $E_{SiC-Li_{ads}}$, а затем по формуле (1) рассчитывали энергию адсорбции $E_{Li_{ads}}$. Расположение Li_{ads} на подложке 4H-SiC и равновесное расстояние (d_{eq}) между Li_{ads} и атомами подложки, т.е. длина адсорбционной связи, влияют на величину $E_{Li_{ads}}$. В различных адсорбционных центрах (сайтах) подложки 4H-SiC до и после релаксации системы 4H-SiC- Li_{ads} вычисленные значения $E_{Li_{ads}}$ отличаются друг от друга.

Энергия образования. Энергию образования устойчивой конфигурации соединений A_mB_n в Si-C-Li рассчитали при нулевой температуре по уравнению

$$E_f = \left(\frac{1}{m+n} \right) [E_{A_mB_n}^{total} - (mE_A + nE_B)], \quad (2)$$

где $E_{A_mB_n}^{total}$ — полная энергия соединения на формульную единицу A_mB_n ; m, n — количество атомов Si, С и/или Li в элементарной ячейке соответственно; E_A и E_B — энергии элементов А и В соответственно (в расчете на один атом).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Поверхностная энергия

Функциональные свойства материалов, как известно, кроме их дисперсности, зависят также от природы поверхности и межфазных взаимодействий. Рассмотрим дисперсную (гетерогенную) систему, состоящую из двух фаз, одна из которых дисперсионная среда (4H-SiC), в которой распределена дисперсная фаза (Li_{ads}), например система 4H-SiC- Li_{ads} . В системе поверхность—адатом ($s\text{-A}_{\text{ads}}$) поверхностные явления могут протекать как на границе раздела фаз, так и на других протяженных межфазных границах. В 4H-SiC- Li_{ads} поверхностные явления обусловлены тем, что адатомы Li_{ads} , находящиеся в поверхностных слоях 4H-SiC, обладают избытком энергии по сравнению с молекулами, расположенными в объеме фазы 4H-SiC. В этом случае система стремится уменьшить свою энергию, что является движущей силой поверхностных явлений.

В гетерогенных системах свободная энергия Гиббса (G) является суммой двух составляющих — энергии Гиббса объема фазы (G_V) и поверхностной энергии Гиббса (G_S), т.е. $G = G_V + G_S$. Если допустить, что система находится при p , $T = \text{const}$ (p — давление; T — абсолютная температура) и в ней не происходят химические превращения, то энергия объема фазы не изменяется ($G_V = \text{const}$), т.е. энергию Гиббса-системы можно уменьшить за счет снижения поверхностной энергии границы раздела фаз: $G_S = \sigma s$, где σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; s — площадь поверхности раздела фаз (межфазной поверхности). Тогда полный дифференциал G_S для бесконечно малых изменений поверхностных свойств запишется в виде

$$dG_S = \sigma ds + s d\sigma. \quad (3)$$

Отсюда следует, что при конечном изменении свойств ($\Delta\sigma$ и Δs) системы поверхностная энергия может уменьшаться за счет двух вкладов. Первое — ΔG_S уменьшается за счет снижения поверхностного натяжения (при постоянной площади межфазной поверхности). Второе — ΔG_S уменьшается за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз (при постоянном значении поверхностного натяжения): $\Delta G_S < 0$, $\Delta\sigma < 0$ ($s = \text{const}$) и $\Delta G_S < 0$, $\Delta s < 0$ ($\sigma = \text{const}$). За счет снижения $\Delta\sigma < 0$ протекают, например, такие поверхностные явления, как адсорбция и адгезия. Уменьшение $\Delta s < 0$ происходит, например, в результате коагуляции и образования сферических частиц из частиц неправильной формы.

Рассмотрим сферическую модель наночастицы на твердой поверхности. Атомы в поверхностном слое находятся в другом локальном окружении, чем атомы в объеме [38]. Поэтому

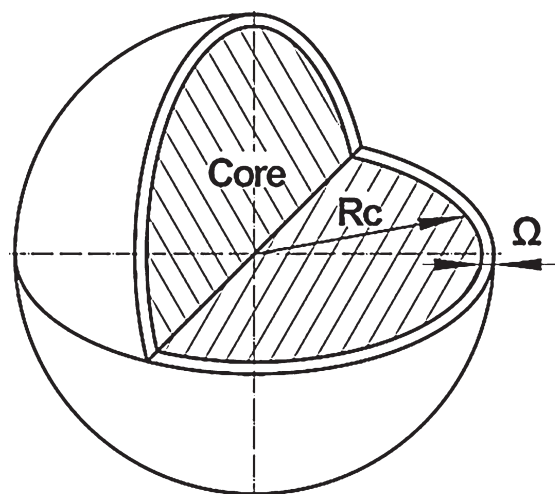


Рис. 2. Сферическая модель ядро—оболочка твердых наночастиц.

физико-механические свойства поверхностей отличаются от свойств их объемных аналогов.

Свойства поверхностей обычно рассматриваются в рамках трех общих подходов: подход с очень тонкой поверхностью, подход с диффузной поверхностью и межфазный подход. В тонко поверхностном и межфазном подходах поверхность принимается как трехмерная (3D) структура. Кроме того, в межфазном подходе интерфейс принимается как термодинамическая фаза и выбираются места в системе, где свойства значительно не изменяются в зависимости от положения фаз. Межфазная поверхность имеет конечный объем (толщину) и обладает соответствующими термодинамическими свойствами. В этом случае к твердым наночастицам с радиусом в диапазоне 2–100 нм на поверхности можно применять сферическую модель с ядром, связанным с поверхностной оболочкой (рис. 2).

В первом приближении такое трехмерное ядро и поверхностная оболочка наночастицы физико-механически изотропны и однородны, т.е. в модели ядро—оболочка наночастицу можно принимать как недеформируемую “чистую” частицу, в которой ядро имеет первоначальный радиус R_c^0 , а поверхностная оболочка имеет первоначальную толщину Ω^0 .

А теперь рассмотрим наноразмерные поверхности, где адатомы (наночастицы) и размерные эффекты вносят вклад в изменение общего энергетического баланса поверхности. Размерные эффекты проявляются за счет избыточной свободной энергии поверхностных атомов. Очевидно, что чем меньше размер наночастицы, тем выше их доля в поверхностном слое. В результате повышается физико-химическая активность наночастиц на поверхности.

Другими словами, избыточная поверхностная энергия поверхностных атомов влияет на

активность наночастиц. За счет перераспределения вещества и энергии между адсорбированными наночастицами и поверхностью (средой) происходит эволюция наночастиц [39]. В пористых поверхностях наночастицы адатомов распределяются по размерам. Наночастицы обретают сферическую форму из-за нескомпенсированной поверхностной энергии. В этом случае система поверхность—адатом $s-A_{ads}$, содержащая наночастицы, может принимать фрактальную структуру.

В поверхности $s-A_{ads}$ при варьировании размера частиц меняется доля вещества в поверхностном слое и внутрифазных областях. Внутренняя энергия, энтропия (S) или объем (V) бесконечно протяженных фаз при $p, T = \text{const}$ прямо пропорциональны массе. Площадь поверхности s дисперсных частиц является нелинейной функцией массы кристалла: $s \approx n^{2/3}$, где n — число молей.

В указанном случае термодинамические функции также являются нелинейной функцией массы частиц различного размера. Тогда физико-химические параметры частиц будут отличаться от их удельных значений. Если кристаллическая структура имеет объем V , площадь поверхности s состоит из различных граней с площадями s_i и ребрами длиной l_k , тогда свободная энергия Гиббса-структуры

$$G = g^V + \sum \sigma_i s_i + \sum \tau_k l_k \quad (4)$$

где g^V — удельная энергия на единицу объема V ; σ_i — удельная энергия на 1 см^2 для i -граней кристалла; τ_k — удельная энергия для единицы l_k длины k -х ребер.

3.2. Химический потенциал

В термодинамике для гомогенной открытой системы по определению химический потенциал (μ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ или Дж/частица) определяется одной из следующих производных:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \\ &= \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \mu_i = \left(\frac{\partial G_j}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \end{aligned}$$

Здесь E, S, H, A, G — соответственно энергия, энтропия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Отсюда, в частности, величина μ_i характеризует изменение полной энергии Гиббса-системы $G = H - TS$ при добавлении к ней малого количества компонента i без изменения числа молей других компонентов j при $T, P = \text{const}$. Поэтому μ_i есть парциальная молярная энергия Гиббса G , которую в дальнейшем мы будем рассматривать.

Рассмотрим систему твердая поверхность—адатом $s-A_{ads}$, где на поверхности происходит

физико-химическая адсорбция наночастицы. При физической адсорбции (ФА) адатома на поверхности может повышаться реакционная способность поверхности вещества, остающегося химически неизменным. Если адсорбция вызывает изменение состава или структуры поверхности, то происходит химическая адсорбция (ХА). Структурная устойчивость конфигурации поверхность—адатом $s-A_{ads}$ ажна при активации адсорбатов поверхностью. Например, для Li-адсорбированных поверхностей графена GP-Li_{ads} минимальная энергия абсорбции соответствует наиболее выгодному положению (укладке) Li_{ads} в ямочной позиции (Н-сайт) на поверхности [38].

Рассмотрим систему $s-A_{ads}$, где твердые вещества-компоненты обладают силой связи между атомами компонентов. Существует линейная зависимость между свободной энергией Гиббса и давлением p твердых тел. Из-за низкой сжимаемости твердый объем V можно разложить в экспоненциальный ряд по давлению и описать в основном членом нулевого порядка.

Энергия взаимодействия одного моля частиц с их окружением определяется химическим потенциалом (μ), т.е. величина μ характеризует переход вещества из одной фазы в другую, в частности, в системе $s-A_{ads}$. Интенсивная величина μ_i не зависит от размера и массы системы. Химический потенциал μ_i компонента вида i (атомный, молекулярный или ядерный), как и все интенсивные величины, определяется фундаментальным уравнением термодинамики:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

где dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии U ; dS — бесконечно малое изменение энтропии S ; dV — бесконечно малое изменение объема V термодинамической системы, находящейся в тепловом равновесии; dn_i — бесконечно малое изменение количества частиц n_i вида i по мере добавления или вычитания частиц в системе; k — число компонентов в системе.

Это уравнение выполняется как для обратимых, так и для необратимых процессов. Для систем конденсированного состояния удобно использовать аналогичный внутренней энергии другой термодинамический потенциал, а именно свободную энергию Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i.$$

Из этого уравнения химический потенциал определяется, как указано выше:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_j}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}.$$

При адсорбции концентрация адатома в объеме увеличивается на границе раздела фаз. Это приводит

на начальном моменте к уменьшению разницы химических потенциалов $\mu_i^V > \mu_i^A, \Delta\mu < 0$, где μ_i^V — химический потенциал вещества в объеме; μ_i^A — химический потенциал вещества в адсорбированном состоянии. Со временем в состоянии равновесия $\mu_i^V = \mu_i^A, \Delta\mu = 0$.

Рассмотрим модель системы с фазами α и β и межфазной замкнутой физической поверхности Θ , где гравитационные, электрические и магнитные силы не рассматриваются [40]. Представим, что поверхность Θ включает геометрическую поверхность раздела Гиббса (Σ), лежащую в гетерогенной области, разделяющей фазы α и β .

Такая ограниченная поверхность Θ в проекции разрезает границу раздела Σ и включает часть гомогенной массы фаз α и β с каждой стороны Σ , т.е. близко лежащие поверхности на основе фаз α и β , параллельные Σ , прилегают к этой границе раздела Σ с двух противоположных сторон. Поэтому фазы α и β с разных сторон делят систему внутри Θ на три части.

Если не учитывать влияние поверхностей раздела, то равновесие в такой системе будет определяться равенством температур и химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)},$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)}.$$

Части 1 и 2 рассматриваемой системы содержат гомогенные объемы фаз α и β , т.е. они являются гомогенными вплоть до поверхности раздела Σ , ограниченной Θ . Часть 3 системы включает поверхность раздела Σ и межфазную гетерогенную область. Если границы части 3 сохранить неподвижными, то условное равновесие системы можно записать в виде $(\delta E)_{S,V,n_i} \geq 0$. Аналогично для части 3 при обратимом и необратимом равновесии получим:

$$(\delta E^{(3)})_{S^{(3)},n_i^{(3)}} \geq 0.$$

Тогда в подсистемах фаз α и β концентрация i -го компонента (в молях на единицу объема) будет однородной, т.е. для фазы α можем записать $n_i = c_i V'$, а для фазы β аналогично запишем $n_i = c_i V''$.

Эквивалентная указанному реальной система на поверхности раздела будет содержать определенное количество молей n_i^σ . Поэтому общее число молей i -го компонента в реальной системе $n_i = n_i + n_i + n_i^\sigma$. Отсюда следует, что избыточное количество молей, адсорбированных на поверхности, определяется следующим уравнением: $n_i^\sigma = n_i - n_i - n_i$. Величина n_i^σ , деленная на площадь S_i поверхности раздела Σ , является поверхностной плотностью или адсорбцией i -го компонента: $\Gamma_i = n_i^\sigma / S_i$.

В вышеуказанной модельной системе энергия является однородной функцией переменных S, V', V'', n_i, S_i в первой степени. Поэтому, используя дифференциальные уравнения химической термодинамики, можно получить уравнение адсорбции Гиббса, которое связывает поверхностное натяжение σ с адсорбциями компонентов $\Gamma_1, \dots, \Gamma_i$:

$$d\sigma = -\left(S^\sigma / s\right) dT - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i$$

Зависимость между химическим потенциалом и гидростатическим напряжением, как известно из механохимии, можно оценить уравнением

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} V(P) dP = \int_{P_1}^{P_2} V_m \exp(-\chi P) dP \approx V_m \Delta P,$$

где V_m — парциальный молярный объем соответствующего компонента; χ — коэффициент сжимаемости твердого тела ($\chi \approx 10^{-6}$); ΔP — изменение абсолютного значения гидростатического напряжения.

Свободная энергия Гиббса возрастает с увеличением абсолютной величины гидростатических напряжений независимо от направления действия механической силы (растяжение или сжатие твердого тела).

3.2.1. Электрохимический потенциал

Из-за большого объема статьи электрохимические свойства и термодинамика в литий-ионных ячейках здесь подробно не рассмотрены. Литий-ионные аккумуляторные системы имеют самые высокие удельные энергии ($135 \text{ Вт} \times \text{ч/кг}$) и плотности энергии ($320 \text{ Вт} \times \text{ч/л}$) [18]. Энергия, содержащаяся в электрохимической системе, является интегралом от напряжения, умноженного на емкость доступного заряда, т.е. максимальная теоретическая удельная энергия (MTSE)

$$E^{\text{MTSE}} (\text{Вт} \times \text{ч/кг}) = \int E dq,$$

где E — выходное напряжение, которое меняется в зависимости от состояния заряда, а также кинетических параметров; q — количество электронного заряда, которое передается во внешнюю цепь.

Рассмотрим равновесную гетерогенную электрохимическую ячейку, например *анод | раствор электролита (liq) | катод*, в которой возможны химические и электрические процессы. Химический потенциал частиц (например, i) отдельных компонентов в многокомпонентной гетерогенной фазе j связан с мольной свободной энергией Гиббса фазы j . Если какие-то компоненты присутствуют в обеих фазах, то между ними фазовое равновесие определяется равенством химических потенциалов. В электрохимической ячейке имеются также равновесия, включающие ионные компоненты. Например, в ячейках без переноса, кроме электродных равновесий металл/металл (фазы

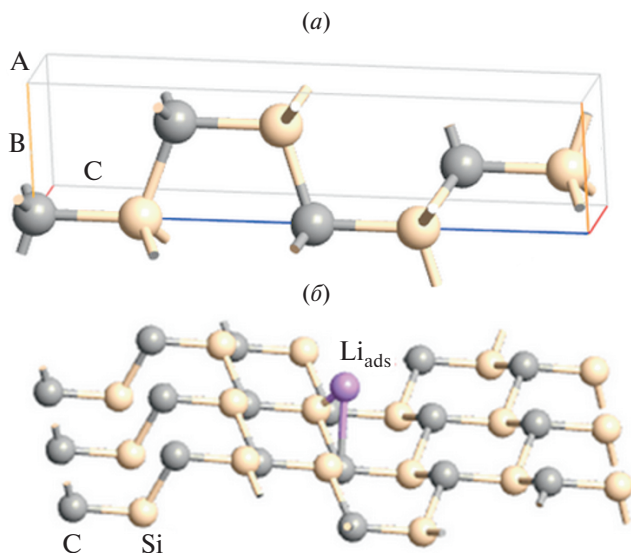


Рис. 3. Оптимизированные атомные структуры $2 \times 2 \times 1$ суперячеек 4H-SiC (a) и 4H-SiC-Li_{ads} (б).

α/α') существует также равновесие между раствором электролита (фаза δ) и твердой солью (фаза ϵ). Тогда если компонент А присутствует в этих двух фазах, то они находятся в равновесии, т.е. $\mu_A^\delta = \mu_A^\epsilon$.

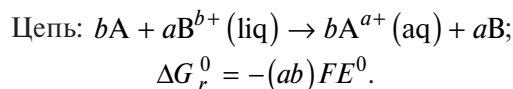
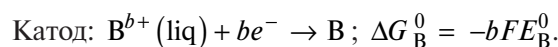
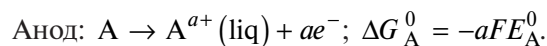
В электрохимической ячейке (или гальваническом элементе) изменение химического потенциала при распределении заряда включает перенос электрона. Поэтому такие процессы относятся к окислительно-восстановительным реакциям. Если участвующий элемент с электродом сравнения типа металл — оксид металла теряет электроны (например, $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+, 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$), то происходит окисление. Наоборот, если в процессе элемент ячейки приобретает электроны (например, $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}, \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-}$), то происходит восстановление.

В электрохимическом равновесии принимается, что окисление происходит на правом электроде (правая половина ячейки) и электрическая движущая сила (ЭДС — E) положительна. Восстановление происходит на левом электроде, и ЭДС отрицательна. Здесь анодное направление считается прямым, а катодное — обратным. Стехиометрия таких реакций с переносом электрона связана с электрическими величинами, определяемыми законом Фарадея.

В электрохимической системе смесь всех реагентов и продуктов находится в одной и той же ячейке. Допустим в ячейке материалы электродов реагируют друг с другом по реакции $bA + aB^{b+} \rightarrow bA^{a+} + aB$. Здесь $G_r^0 < 0$, где G_r^0 — изменение стандартной свободной энергии Гиббса на моль реакции. В этом случае общая движущая сила системы определяется по величине $G_r^0 = -z_i F E$ и химической реакции, которая происходит в электродах. Здесь z_i — число электронов, участвующих в реакции; $F = 96487$ К на эквивалент при 298 К — постоянная Фарадея. Еще раз

отметим, что G является экстенсивным свойством системы, поэтому при изменении числа молей G необходимо соответствующим образом скорректировать. ЭДС является интенсивным свойством системы, и поэтому E не зависит от размера системы.

Поскольку в ячейке электроны переносятся из одной фазы в другую, то окисление и восстановление на электродах происходят одновременно. Для реакции $bA + aB^{b+} \rightarrow bA^{a+} + aB$ указанное можно написать электродными реакциями.



Здесь E^0 — ЭДС стандартного состояния.

Когда в ячейке ток отсутствует, то химическая движущая сила уравнивается электрической движущей силой в противоположном направлении. Это позволяет измерить $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ реакции путем приложения противоположного электрического потенциала извне, что приводит к отсутствию тока в системе, т.е. когда химическая движущая сила уравновешена внешним противодействующим напряжением, вся система (ячейка) находится в электрохимическом равновесии. Поэтому величина ΔG является критерием того, будет ли реакция происходить самопроизвольно или нет, когда все виды, участвующие в реакциях ячейки, смешаны в системе при прочих равных условиях.

С учетом вышеуказанного для ΔG общей электрохимической реакции $bA + aB^{b+} \rightarrow bA^{a+} + aB$ можем записать:

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \left(\frac{a_B^a a_{A^{a+}}^b}{a_A^b a_{B^{b+}}^a} \right),$$

где a — активности реагентов.

ЭДС ячейки в нестандартном состоянии определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \left(\frac{a_B^a a_{A^{a+}}^b}{a_A^b a_{B^{b+}}^a} \right).$$

В общем виде

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \left(\frac{a_{\text{Oxd}}}{a_{\text{Red}}} \right),$$

где a_{Oxd} и a_{Red} — активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции. Здесь стандартный потенциал электрода E^0 берется при $a_{\text{Oxd}} = a_{\text{Red}} = 1$; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — число электронов, участвующих в полуреакции.

Стандартные электродные потенциалы электронов часто измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого $E_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0$. Значение стандартного электродного потенциала, например лития, при 298 К составляет $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3.045$ В.

При внедрении атомов в матрицу электрода или образовании новой фазы, например внедрении Li в графитовый электрод, также происходит химическая реакция: $x\text{Li} + \text{C} = \text{Li}_x\text{C}$, где x — количество молей Li, вступивших в реакцию на 1 моль углерода C. Аналогично вышеуказанному процесс можно записать в следующем виде: $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^{z+} + ze^-$, где Li — восстановленное состояние внедренного лития; Li^{z+} — окисленное состояние лития; z — число перенесенных электронов; e^- — заряд электрона.

В электрохимической ячейке принято, что ЭДС равна разности потенциалов правого и левого электродов: $E = E_r - E_l$. ЭДС элемента положительна, когда реакция протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция. Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов: $E^0 = E_r^0 - E_l^0$.

В условиях разомкнутой цепи и при отсутствии электронного переноса внутри электролита в ячейке чистый ток не течет. Тогда должен существовать баланс сил, действующих на все подвижные виды частиц в ячейке.

Как указано выше (см. подразд. 3.2), свойства многокомпонентного материала связаны со свойствами его компонентов с помощью химического потенциала отдельных видов частиц (например, i), т.е. химический потенциал частиц i в фазе j определяется как $\mu_i = (\partial G_j / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$ или $\Delta\mu_i = \Delta G_j$, где G_j — мольная свободная энергия Гиббса фазы j ; n_i — мольная доля частиц i в фазе j . Наряду с температурой T и давлением p химический потенциал μ — интенсивная величина и не зависит от массы системы. Величина G_j фазы j изменяется с изменением количества частиц i . Поскольку для энергии Гиббса числа молей компонентов $n_1, \dots, n_k$ являются экстенсивными переменными, то $G = U + PV - TS = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$. Для

однокомпонентной системы химический потенциал равен энергии Гиббса: $\mu_1 = G/n_1$.

Однако аналогичное соотношение энергии Гиббса системы нельзя применять к интегральным термодинамическим функциям или потенциалам H, A, U :

$$H = U + PV = TS + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i;$$

$$A = U - TS = -PV + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i;$$

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i.$$

Градиент $\Delta\mu_i$ создает химическую силу, которая двигает частицы i в направлении уменьшения значений μ_i . При отсутствии реакции и движении частиц в электролите химическая сила уравновешивается электростатической силой из-за напряжения между электродами. Тогда в ячейке с электролитом энергетический баланс можно записать для одного вида частиц i , т.е. $\Delta\mu_i = -z_i FE$, где z_i — количество элементарных зарядов, переносимых частицами (ионами) вида i в электрохимической ячейке.

Другими словами, если в системе протекают как химические, так и электрические процессы, то равенство электрохимического потенциала (electrochemical potential — $\Delta\mu_i^{\text{EP}}$) каждого i -го компонента во всех точках системы является условием равновесия. Тогда для электрохимического переноса i -го компонента получаем:

$$\Delta\mu_i^{\text{EP}} = \Delta\mu_i + z_i FE. \quad (5)$$

Таким образом, например, при образовании фазы A_xB_{1-x} в электроде измеренная зависимость $E = f(T)$ определяет характер $\Delta\mu_{\text{A}} = f(T)$. А это значит, что $\Delta\mu_{\text{A}}$ позволяет вычислить парциальные для компонента A энтропию (ΔS_{A}) и энтальпию (ΔH_{A}) образования фазы A_xB_{1-x} :

$$\bar{S}_{\text{A}} = -\left(\frac{\partial \Delta\mu_{\text{A}}}{\partial T}\right)_p = z_{\text{A}} F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p;$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{A}} = \Delta\mu_{\text{A}} + T \Delta \bar{S}_{\text{A}} = z_{\text{A}} F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right].$$

Таблица 1. DFT GGA PBE оптимизированные параметры элементарной ячейки соединений суперъячеек 4Н–SiC (гексагональная сингония), α -Li₂C₂ (орторомбическая сингония) и LiSi (тетрагональная сингония)

Соединение	Пространственная группа (пр. гр.)	Параметры элементарной ячейки, Å		
		a	b	c
4Н–SiC	$P6_3mc$, (№ 186)	3.092, 3.0798 [1]	3.092, 3.0798 [1]	10.117, 10.0820 [1]
α -Li ₂ C ₂	$Immm$, (№ 71)	3.647, 3.65201 [12]	4.845, 4.83122 [12]	5.411, 5.43441 [12]
LiSi	$I4_1/a$, (№ 88)	9.352, 9.353 [23]	9.352, 9.353 [23]	5.752, 5.753 [23]

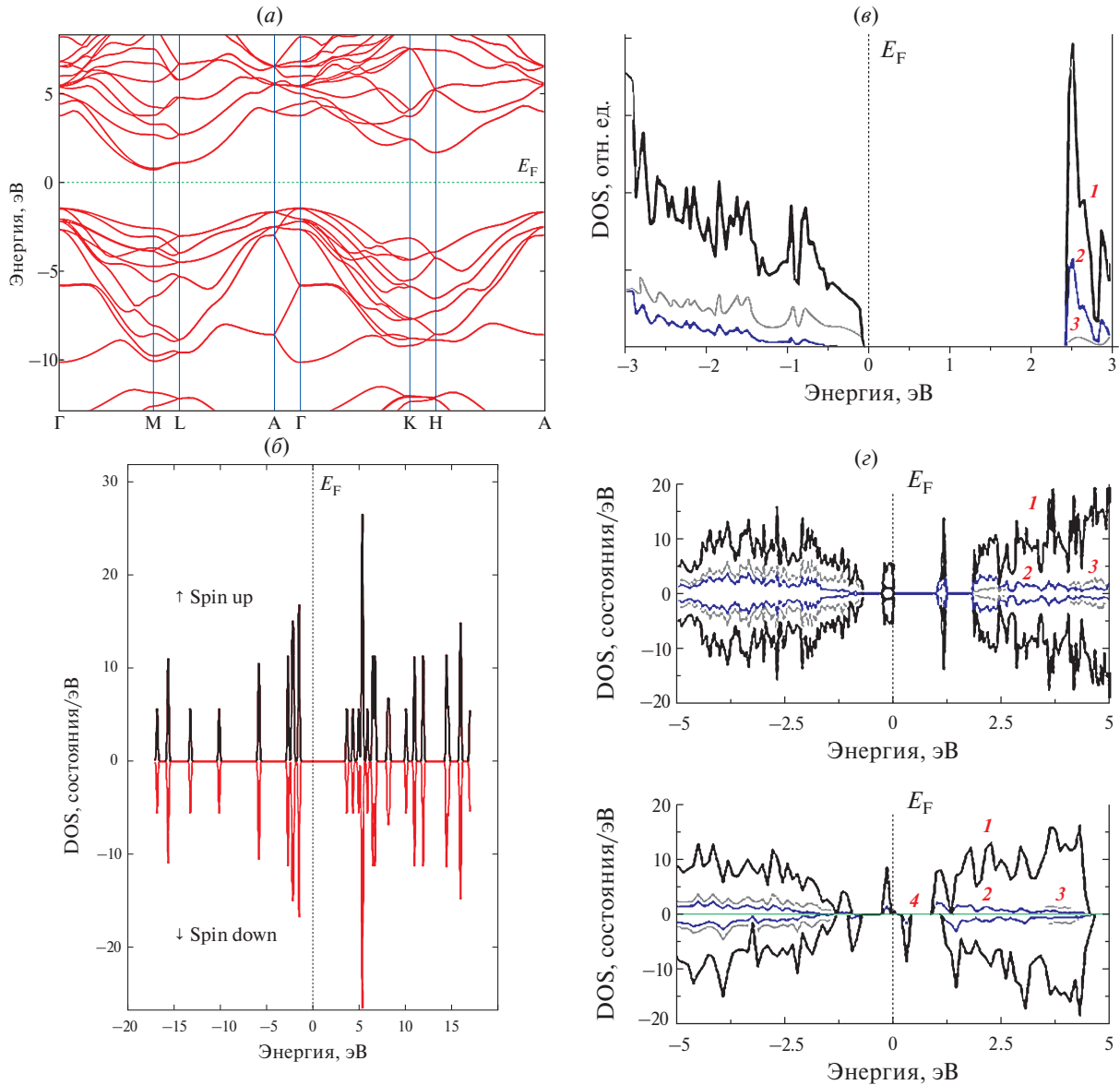


Рис. 4. DFT GGA PBE рассчитанные электронная зонная структура (а), полная DOS (б) и парциальная плотности состояний PDOS (в) $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек на основе 4H-SiC и SW-SiC-Li_{ads} (г). В PDOS показаны отдельные вклады каждой атомной орбитали без учета эффекта спин-орбитальной связи. На рис. в, г: 1 — полная DOS; 2 — PDOS для Si; 3 — PDOS для C; 4 — PDOS для Li. Уровень Ферми установлен на 0 эВ.

Зависимости парциальных для компонента А величин от состава $\Delta\bar{\Phi}_A = f(x)$ в пределах от $x = 0$ до x позволяет по уравнению Гиббса—Дюгема рассчитать интегральные величины:

$$\Delta\Phi = (1-x) \int_0^x \frac{\Delta\bar{\Phi}_A}{1-x} d\left(\frac{x}{1-x}\right).$$

3.3. Атомная структура

Как известно, SiC имеет десятки политипов. Эти политипы представляют числом, за которым следует буква (С, Н, R). Число обозначает количество числовых кремния и углерода, которые возникают

перед повторяющейся последовательностью слоев. Буква представляет собой кристаллическую структуру, где буква С используется для кубической, R — для ромбоэдрической и Н — для шестиугольных структур [12, 13]. Из многочисленных политипов (в частности, 3C-, 4H- и 6H-SiC) чисто кубической структурой является 3C (β-SiC), а из гексагональных — структура 2H (α-SiC). Структура и последовательность укладки атомов в политипах известны.

Ниже рассмотрим результаты DFT расчетов, которые позволяют описать влияние размерного эффекта на общую энергию системы. В DFT расчетах малый вклад (по сравнению с кинетическими и кулоновскими членами) обменно-корреляционной

энергии в полную энергию учитывали с использованием GGA PBE функционала.

На рис. 3 показаны оптимизированные атомные структуры $2 \times 2 \times 1$ суперъячеек политипа 4H-SiC и 4H-SiC-Li_{ads}. DFT GGA PBE рассчитанные оптимизированные параметры решеток бинарных соединений граничных систем в Si-C-Li приведены в табл. 1.

Сравнение DFT GGA расчетных (см. табл. 1) и экспериментальных данных (ссылки) для 4H-SiC [41], α -Li₂C₂ [42] и LiSi [23] показывает, что параметры кристаллических решеток этих фаз хорошо согласуются между собой. Другие экспериментальные данные, например для 4H-SiC ($a = 3.08051(6)$, $b = 3.08051(6)$, $c = 10.08480(4)$ Å [41]), также хорошо согласуются с расчетными параметрами, указанными в табл. 1.

3.4. Энергия адсорбции

DFT GGA PBE расчеты энергии адсорбции ($E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$) в случае адсорбции одного атома лития Li_{ads} на подложке 4H-SiC показывают, что адсорбция Li_{ads} является экзотермической реакцией. Это означает, что на поверхности 4H-SiC литирование термодинамически возможно. Результаты расчетов $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ в системе 4H-SiC-Li_{ads} приведены в табл. 2.

Значение $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ кроме положения адатома $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ на SiC-подложке зависит также от межатомных расстояний. Различное расположение адатома Li_{ads} на сайтах подложки 4H-SiC приводит к отличиям в значениях $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$. Наиболее стабильным положением адатома Li_{ads} в системе 4H-SiC-Li_{ads} является H-сайт, т.е. когда адатом Li_{ads} расположен в полой позиции на подложке 4H-SiC.

Плотности электронных состояний (DOS). В наших DFT GGA PBE расчетах электронной структуры соединений A_nB_m системы Si-C-Li энергия разделения основных и валентных состояний потенциала GGA составляла -7.11 эВ.

Вычисленные значения постоянной решетки A_nB_m совпадали с экспериментальными значениями. DOS 4H-SiC-Li_{ads} (гексагональная сингония,

Таблица 2. DFT GGA PBE рассчитанные значения длин адсорбционных связей $d_{\text{SiC-Li}_{\text{ads}}}$ (Å) и энергии адсорбции $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}$ (эВ) в различных положениях Li_{ads} на подложке 4H-SiC (*n*-тип)

Положение Li _{ads}	DFT GGA PBE		Модельный расчет [43]
	d , Å	$-E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$, эВ	$-E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$, эВ
T (top C)	1.67	0.27	
T (top Si)	1.69	0.11	0.45
B	2.17	0.12	0.41
H	2.19	0.37	

пр. гр. $P6_3mc$, № 186, $Z = 6$). DFT GGA PBE расчетные изменения зонной структуры и плотности электронных состояний (DOS) суперъячеек 4H-SiC и 4H-SiC-Li_{ads} качественно аналогичны. Это связано с тем, что зоны Бриллюэна для этих структур имеют идентичные размеры элементарной ячейки. Рассчитанные DFT GGA PBE без учета эффекта спин-орбитальной связи зонная структура и DOS суперъячеек на основе 4H-SiC показывают следующее.

3.5. Электронная структура

Как и 4H-SiC зонная структура 4H-SiC-Li_{ads} $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек показывает, что она является полупроводником *n*-типа с непрямой шириной запрещенной зоны $E_g = 2.16$ эВ (рис. 4, а). На рис. 4, б-г приведены рассчитанные общая (рис. 4, б) и парциальная плотности состояний PDOS (рис. 4, в) на основе 4H-SiC и для сравнения PDOS системы SWH-SiC-Li_{ads} (рис. 4, г), содержащей дефект Стоуна-Уэльса (SW) [8].

Вычисленное значение $E_g = 2.16$ эВ для *n*-типа 4H-SiC без учета эффекта спин-орбитальной связи отличается от экспериментальной величины $E_g = 3.26$ эВ для чистого 4H-SiC [1] и близко к DFT расчетному значению $E_g = 2.2$ эВ [44, 45].

Сравнение DFT расчетных и экспериментальных значений легированных полупроводников обычно показывает сужение расчетных E_g . Сужение запрещенной зоны 4H-SiC-Li_{ads} в DFT расчетных значениях, связано с ограничениями метода расчета и с малым вкладом адатома Li_{ads} в электронную структуру.

В модифицированных вариантах ab initio расчетов использование различных квазичастичных коррекций собственной энергии электрона позволяет получить ab initio расчетные E_g , согласующиеся с экспериментальными E_g [33, 34].

DFT GGA расчеты показывают отсутствие магнитного момента в 4H-SiC-Li_{ads}. Для электронов со спином вверх и со спином вниз PDOS оказываются одинаковыми (см. рис. 4, б). Это указывает на отсутствие магнитной поляризации атомов лития в данной структуре.

Адсорбция Li_{ads} на подложке 4H-SiC сдвигает пики DOS относительно уровня Ферми E_F чуть вправо. По сравнению с 4H-SiC такой сдвиг в пиках DOS суперъячейки 4H-SiC-Li_{ads} означает, что адатом Li_{ads} передает часть электронов в 4H-SiC и за счет этого энергетические состояния атомов слабо смещаются. Когда адатом Li_{ads} адсорбируется на поверхности 4H-SiC, интенсивность пиков DOS *s*-состояния электронов атомов становится слабой. В спектре DOS наблюдаются только сдвиги и уширения пиков *p*-состояния.

За счет низкой концентрации лития (менее 1 ат. %) полная плотность электронных состояний

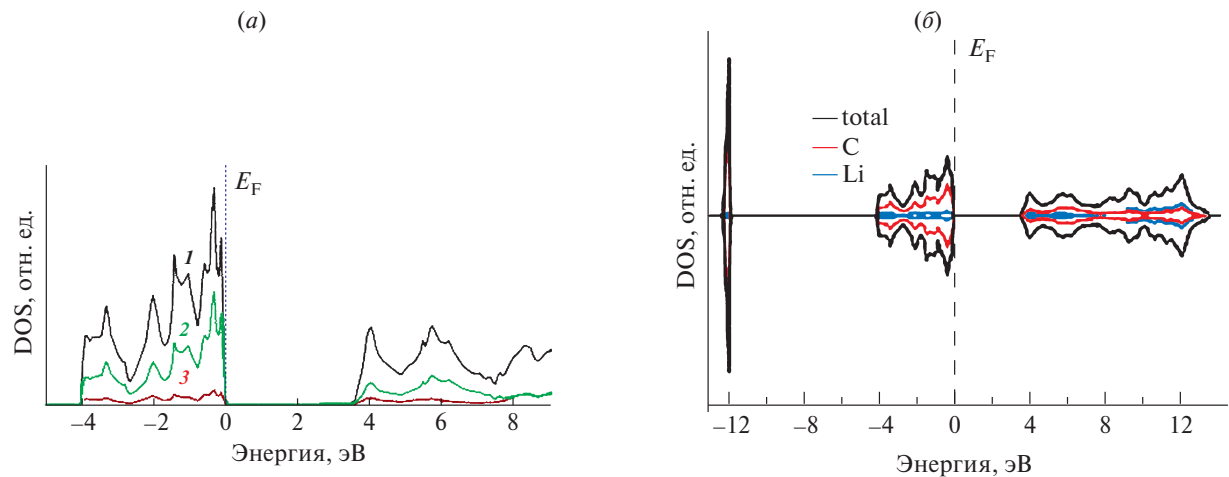


Рис. 5. Полная (DOS) и частичная электронная плотность состояний (PDOS) α - Li_2C_2 с орторомбической сингонией. На рис. *а*: 1 — DOS; 2 — PDOS $\text{C}2s\text{--}2p$ -состояние; 3 — PDOS $\text{Li}1s$ -состояние. На рис. *б*: DOS [15]. Уровень Ферми установлен на 0 эВ.

суперъядейки $4\text{H}\text{--}\text{SiC}\text{--}\text{Li}_{\text{ads}}$ сохраняет форму DOS чистого $4\text{H}\text{--}\text{SiC}$ (см. рис. 4, б). В этом случае вблизи энергии Ферми основной вклад в DOS вносят $2p$ -состояния углерода ($\text{C}\text{--}2p$) и узкое $2p$ -состояние кремния ($\text{Si}\text{--}2p$). Таким образом, за счет передачи электронов s -состояния адатома Li_{ads} в $4\text{H}\text{--}\text{SiC}$ пики DOS p -состояния смещаются.

Локальная плотность состояний атомов в $\alpha\text{--Li}_2\text{C}_2$ состоит из частичных вкладов PDOS орбиталей как лития, так и углерода (рис. 5, а, б).

PDOS $\text{Li } 1s$ -состояния незначительная, проявляется вблизи уровня Ферми (4–8 эВ) и при низких энергиях (от 0 до –4 эВ). Вклад гибридизации атомных орбиталей $\text{C}2s\text{--}2p$ (sp^1) в спектре PDOS $\alpha\text{--Li}_2\text{C}_2$ в указанном интервале энергий характеризуется более сильными пиками. PDOS орбиталей $\text{C}2s$ соответствуют в основном отрицательным энергиям, а частичные электронные состояния вблизи уровня Ферми соответствуют $\text{C}2p$ -состояниям. В спектре DOS $\alpha\text{--Li}_2\text{C}_2$ спин вверх и спин вниз плотности состояний симметричны и поэтому в $\alpha\text{--Li}_2\text{C}_2$ локальный магнетизм не обнаружен. Указанное выше согласуется с DFT расчетами DOS $\alpha\text{--Li}_2\text{C}_2$ [15].

DOS LiSi (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$, № 88, $Z = 16$). Согласно фазовой диаграмме системы $\text{Li}\text{--}\text{Si}$ среди соединений Li_mSi_n три состава ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ и LiSi) образуются по перитектической реакции [21]. В частности, LiSi плавится incongruently при 743 К.

Рассчитанные параметры кристаллической решетки LiSi (см. табл. 1), межатомные расстояния ($\text{Li}\text{--}\text{Li}$, 2.67 Å; $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ 2.47 Å; $\text{Li}\text{--}\text{Si}$ 2.63 Å) и валентные углы согласуются с литературными данными. 16 атомов Li и 16 атомов Si упорядочены в элементарной ячейке. Так как LiSi имеет узкую запрещенную зону 0.057 эВ, то в полном DOS запрещенная

зона LiSi не обнаруживается. Сильная $s\text{--}p$ -гибридизация в фазе LiSi приводит к тетраэдрической структуре sp^3 . Поэтому ширина запрещенной зоны LiSi меньше, чем E_g кристаллической фазы чистого Si . В спектре DOS LiSi энергии $1s^2 2s^1$ состояний для Li незначительные. Однако присутствие Li в фазе LiSi снижает степень $s\text{--}p$ -гибридизации.

Плотность состояний электронов LiSi в области энергий от –12 до 2 эВ показана на рис. 6 [23]. Расщепление между $3s$ - и $3p$ -состояниями Si

Таблица 3. DFT GGA вычисленные энтальпии образования соединений при 0 К (на формульную единицу) системы $\text{Si}\text{--}\text{C}\text{--}\text{Li}$. Используются стандартные состояния элементов — чистый Li (пр. гр. № 229 — $Im\ 3m$, Si (пр. гр. № 227 — $Fd\ 3m$) и C (графит, пр. гр. № 194 — $P6_3/mmc$) при 298.15 К

Соединение	$-\Delta_f H_0^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ К})$, кДж/моль
	DFT GGA	Литература
$\alpha\text{--SiC}$	64.1	62.8 [6], 54.4 [40], 66.9 [46]
$\alpha\text{--Li}_2\text{C}_2$	61.1	68.4 [6]
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	462.1	460 [47]
$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	597.1	634.4 [26]
$\text{Li}_{4,13}\text{Si}$	133.4	
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	307.1	304 [28]
Li_7Si_3	260.5	294[28], 253 [31]
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	237.2	256 [28], 235 [47]
LiSi	39.4	39 [47], 38 [48]

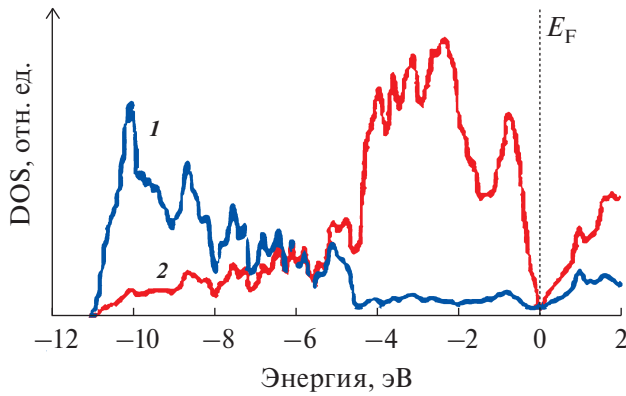


Рис. 6. Электронная плотность состояний DOS соединения LiSi: 1 — Si3s-состояние; 2 — Si3p-состояние. Уровень Ферми установлен на 0 эВ.

увеличивается при переходе от LiSi к более высоким литированным состояниям Li_{1-x}Si .

3.6. Энергия образования

Рассмотрим энтальпию образования бинарного соединения A_mB_n . Изменение стандартной энтальпии образования одного моля данного химического соединения из входящих в него компонентов при температуре T в термодинамике записывается как

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (6)$$

где $\Delta_f H_0^0$ — энтальпия образования химического соединения при 0 К; ΔC_p — мольная теплоемкость вещества при постоянном давлении.

Принимается, что в соединении A_mB_n отсутствует фазовое превращение. Тогда величину $\Delta_f H_0^0$ соединения A_mB_n можем вычислить уравнением

$$\Delta_f H_T^0(\text{A}_m\text{B}_n) = H_T^0(\text{A}_m\text{B}_n) - (1-x)H_0^0(\text{A}) - (x)H_0^0(\text{B}) + \int_0^T \left[C_p(\text{A}_m\text{B}_n) - (1-x)C_p(\text{A}) - (x)C_p(\text{B}) \right] dT. \quad (7)$$

Здесь энтальпии образования простых веществ элементов А и В, т.е. величины $H_0^0(\text{A})$ и $H_0^0(\text{B})$, равны нулю. Величина C_p соединений A_mB_n системы Si—C—Li не сильно отличается от суммы справочных [4, 34, 35] данных C_p атомарных элементов А и В при 298 К (рис. 7).

Это соответствует правилу Неймана—Коппа. Поэтому в расчетах энергии образования A_{1-x}B_x при 298 К изменение $C_p = f(T)$ в интервале 0–298 К принимали равным нулю.

Учитывая вышеуказанное, можем принять, что $\Delta_f H_T^0(\text{A}_m\text{B}_n) \approx \Delta_f H_0^0(\text{A}_m\text{B}_n)$ и эту величину заменить изменением внутренней энергии $\Delta_f H_0^0(\text{A}_m\text{B}_n)$. Тогда получим, что

$$\Delta_f H_0^0(\text{A}_m\text{B}_n) \approx \Delta_f U_0^0(\text{A}_m\text{B}_n). \quad (8)$$

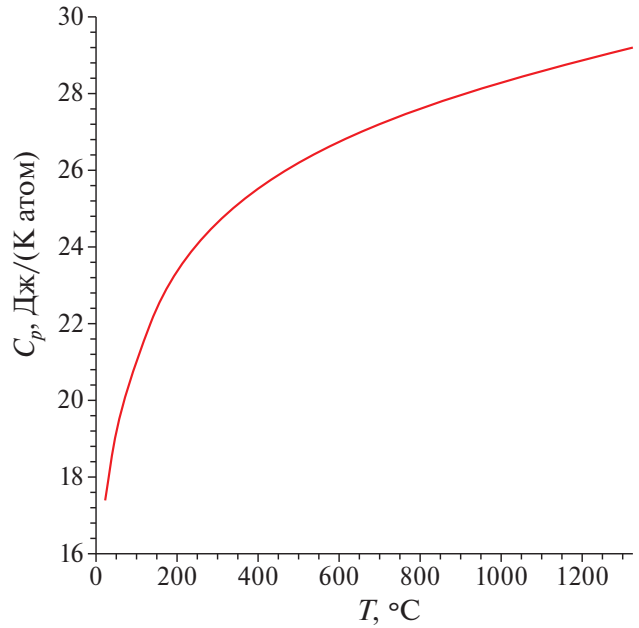


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости C_p соединения Li_2C_2 [6].

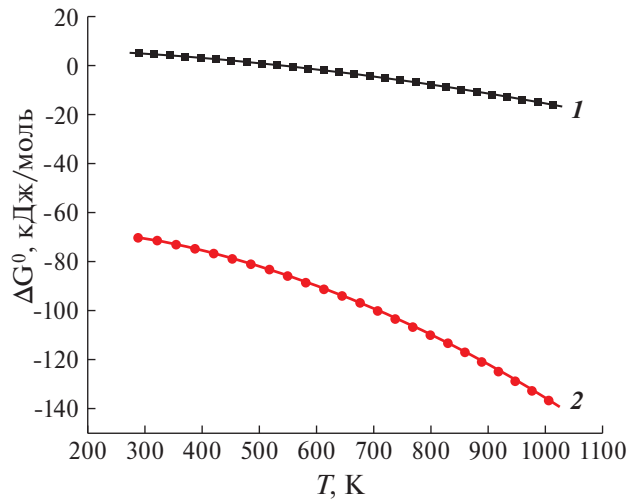


Рис. 8. Аппроксимированные нами экспериментальные зависимости $\Delta_f G_T^0(\text{A}_m\text{B}_n) = f(T)$ [6] соединений: 1 — $\alpha\text{-SiC}$; 2 — $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$.

С другой стороны, величина $\Delta_f U_0^0(\text{A}_m\text{B}_n)$ характеризует энергию образования устойчивой конфигурации соединения A_mB_n . С учетом этого для DFT расчетов энергии образования $E_f(\text{A}_m\text{B}_n)$ на один атом имеем:

$$\Delta_f U_0^0(\text{A}_m\text{B}_n) = E_f(\text{A}_m\text{B}_n) = \left(\frac{1}{m+n} \right) \left[E_{\text{A}_m\text{B}_n}^{\text{total}} - (mE_{\text{A}} + nE_{\text{B}}) \right] \quad (9)$$

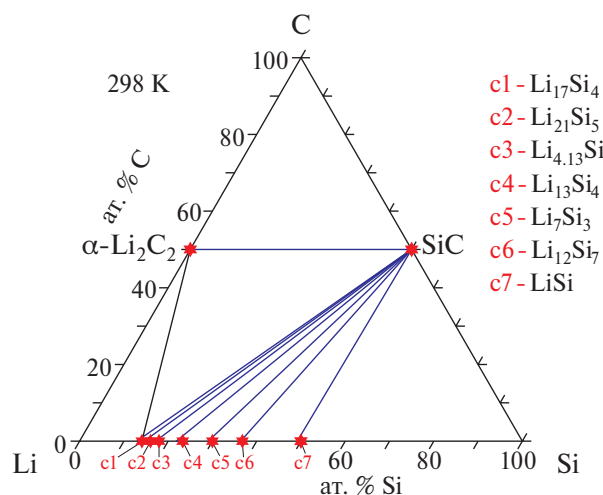


Рис. 9. Изотермический разрез системы Si–C–Li при 298 К, построенный с учетом DFT GGA PBE расчетов.

DFT GGA вычисленные нами по этой формуле энтальпии образования соединений A_mB_n системы Si–C–Li приведены в табл. 3.

Направление протекания твердофазных реакций в сложных системах и возможность образования промежуточных фаз определяют с учетом изменения свободной энергии Гиббса от температуры реакций $\Delta_f G_T^0 = f(T)$. Анализ экспериментальных данных $\Delta_f G_T^0(A_mB_n) = f(T)$ [6] соединений системы Si–C–Li показывает следующее. Зависимости $\Delta_f G_T^0(A_mB_n) = f(T)$ для бинарных соединений α -SiC (гексагональный политип) и α -Li₂C₂ сильно отличаются друг от друга. Однако в интервале 295–300 К, т.е. при 298 К, значения $\Delta_f G_T^0(A_mB_n)$ и $\Delta_f H_T^0(A_mB_n)$ соединений Si–C–Li близки между собой, и они мало меняются в этом интервале температуры (рис. 8).

Анализ фазовых равновесий граничных подсистем Si–C, C–Li, Si–Li трехкомпонентной системы Si–C–Li и термодинамических свойств соединений A_mB_n показывает, что в Si–C–Li не образуются тройные промежуточные фазы. Конноды в субсолидусной области на концентрационном треугольнике системы Si–C–Li определили с учетом расчетных энтальпий образования (табл. 3) и справочных [46] стандартных термодинамических потенциалов $\Delta_f G_{298}^0$ ($\Delta_f H_{298}^0$) бинарных соединений A_mB_n .

3.7. Равновесие в системе Si–C–Li

Согласно правилу фаз Гиббса в трехкомпонентных системах в термодинамическом равновесии могут находиться не более пяти фаз. В случае системы Si–C–Li этому отвечает возможность протекания твердофазных реакций замещения или обмена типа “2 = 2” (т.е. два исходных реагента и два продукта взаимодействия):



По методике, аналогично описанной в работе [49], мы оценили вероятность протекания обратимых реакций (10 и 11) в системе Si–C–Li. С использованием справочных и DFT GGA расчетных данных энтальпии образования бинарных фаз построили изотермический разрез фазовой диаграммы Si–C–Li при 298 К (рис. 9).

Анализ изменения свободной энергии Гиббса для твердофазных обменных реакций Li_mSi_n –Li₂C₂ и Li_mSi_n –SiC показывает следующее. Реакция между Li_mSi_n и SiC протекает слева направо (значения ΔG , $\Delta H < 0$), и продукты взаимодействия сосуществуют между собой. Это указывает на то, что термодинамически стабильные комбинации этих фаз образуют устойчивые разрезы Li_mSi_n –SiC. Таким образом, в Si–C–Li установлены стабильные конноды в твердом состоянии при 298 К.

3.8. Диффузионная поверхность

Поверхностная диффузия заметно влияет на процесс роста тонких пленок, формирование наноструктур на поверхности подложек и спекание керамики. Ниже рассмотрим закономерности диффузионных процессов, которые связаны с перемещением частиц на поверхностном слое образца твердого тела. Закономерности распределения диффундирующих примесей по глубине слоя образца, в частности в SiC, как при постоянном источнике, так и при ограниченном источнике диффузии, согласуются с экспериментальными данными. Диффузия примесей в SiC зависит от разных факторов: взаимодействие между диффундирующими частицами, образование поверхностных фаз, присутствие дефектов и т.д. Экспериментальные данные показывают, что литий диффундирует по глубине слоя SiC по междоузельному механизму.

Высокотемпературная диффузия является одним из основных этапов технологии получения материалов с заданными свойствами и производства полупроводниковых приборов. При этом введение примесей в матрицу осуществляют путем термической диффузии и/или ионной имплантации [50].

Рассмотрим закономерности диффузии, которая является самопроизвольным выравниванием концентрации диффундирующих частиц вглубь на участке поверхности пластины. Адсорбированная частица (атом, молекула и т.д.) может блуждать по поверхности (поверхностная диффузия) от одного адсорбционного центра к другому. В теории диффузии известны четыре основных механизма блужданий в твердом теле: 1) обмен с вакансией;

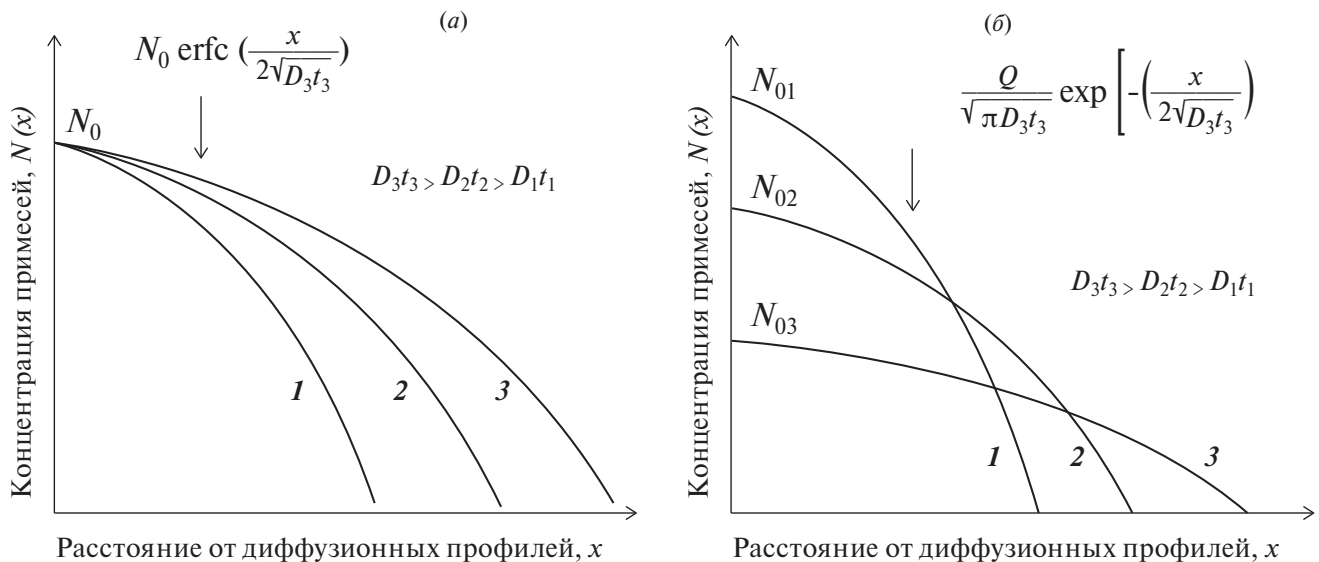


Рис. 10. Распределение диффундирующей примеси по глубине в твердом слое: а — при постоянном источнике; б — при ограниченном источнике.

- 2) движение по междоузлиям; 3) обмен атомов;
- 4) циклическое перемещение атомов.

Решение задачи движущегося фронта диффузии можно использовать для моделирования физико-химических процессов, связанных с распространением фронта диффузии, в частности при описании процессов высокотемпературной диффузии для областей, форма которых изменяется со временем. Решение задачи движущегося фронта диффузии можно представить функцией, характеризующейся тем, что в области ее определения существует подобласть, в которой функция обладает большим градиентом. Эта подобласть называется внутренним переходным слоем. В нестационарном случае положение переходного слоя изменяется со временем. Это затрудняет численное решение задачи. В таком случае используют аналитический подход.

При диффузии, обусловленной только градиентом концентрации, выражение для потока диффундирующего вещества-примеси имеет следующий вид: $J = -D \text{grad } N$, где J — вектор плотности потока диффундирующего вещества; D — коэффициент диффузии; N — концентрация атомов диффундирующего вещества. Знак “минус” в выражении указывает, что диффузионный перенос вещества происходит в направлении уменьшения концентрации примеси.

Рассмотрим задачи диффузии из источника постоянной и непостоянной мощности источника (начальная концентрация внешнего источника примеси постоянная или непостоянная) для предельного случая, когда коэффициент диффузии по чистой поверхности равен нулю.

Диффузионное распределение с внешним постоянным источником примеси обеспечивает

непрерывный поток к поверхности пластины образца. Это со временем приводит к увеличению общей концентрации примеси на единицу площади или дозы (Q): $Q = \int_0^\infty N(x,t)dx = 2N_0\sqrt{Dt/\pi}$, где $N(x,t)$ — концентрация примесей по глубине x пластины в момент времени t ; N_0 — начальная концентрация примесей на поверхности пластины образца. С течением времени фронт диффузии перемещается вглубь пластины, в то время как поверхностная концентрация остается постоянной. Такое перемещение связано с увеличением времени диффузии, повышением температуры или их комбинацией.

Закономерности диффузии с ограниченным источником с непостоянной мощностью и тонким слоем примеси, размещенным на поверхности пластины образца, отличаются от диффузии с внешним постоянным источником. Если для описания граничных условий на поверхности использовать импульсную функцию, т.е. дельта-функцию Дирака, то решение движения фронта

диффузии можно находить распределением Гаусса:

$$N(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{Dt\pi}} \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right].$$

Дельта-функция Дирака имеет действительный номер строки, равной нулю во всех точках, кроме начала координат, интеграл которого равен 1 по всей действительной линии.

На рис. 10 сопоставлены общие зависимости $N(t) = f(x)$ для указанных двух случаев диффузии примеси по глубине x пластины в момент времени t при постоянном источнике и ограниченном источнике. Получаются хорошие согласия модельного решения с экспериментальными данными,

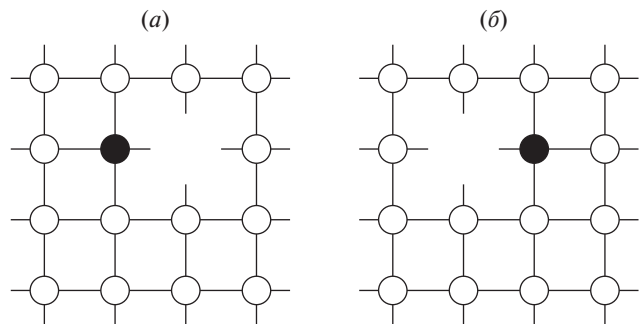


Рис. 11. Схемы расположения чужеродного атома по вакансиям при диффузии.

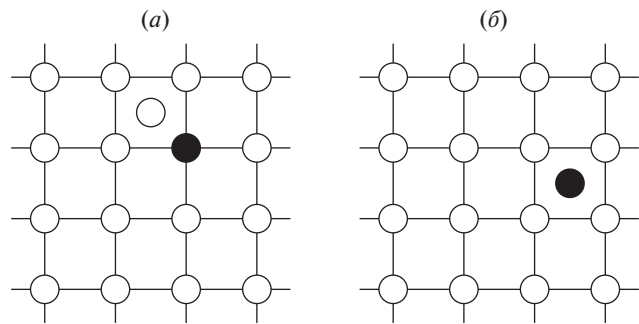


Рис. 12. Схемы чужеродного атома по междоузлиям расположения при диффузии.

например для диффузионного профиля примесей в кремнии [51] и самодиффузии в SiC [52] при различных режимах диффузии.

Для первого случая, т.е. для задачи фронта диффузии из источника постоянной мощности (внешний источник примеси постоянный), решение уравнения $N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{Dt})$ показывает, что фронт диффузии перемещается в глубь пластины по мере увеличения произведения величины температурно-временного воздействия, т.е. длина диффузии — Dt ; в это время поверхностная концентрация остается постоянной. Здесь символ erfc означает дополнение (до единицы) функции

Таблица 4. Вычисленная нами энергия активации диффузии ($E_{\text{dif}}^{\text{Li}}$, эВ) в системах 6H–SiC–Li_{dif} *p*-типа и Si–Li_{dif} с учетом экспериментальных данных

Система	Интервал температуры диффузии, К	
	$E_{\text{dif}}^{\text{Li}}$, эВ	
6H–SiC–Li _{dif}	769–973 К [53]	1873–2673 К [54]
	2.1	1.57
Si–Li _{dif}	773–1685 К [51]	
	0.275	

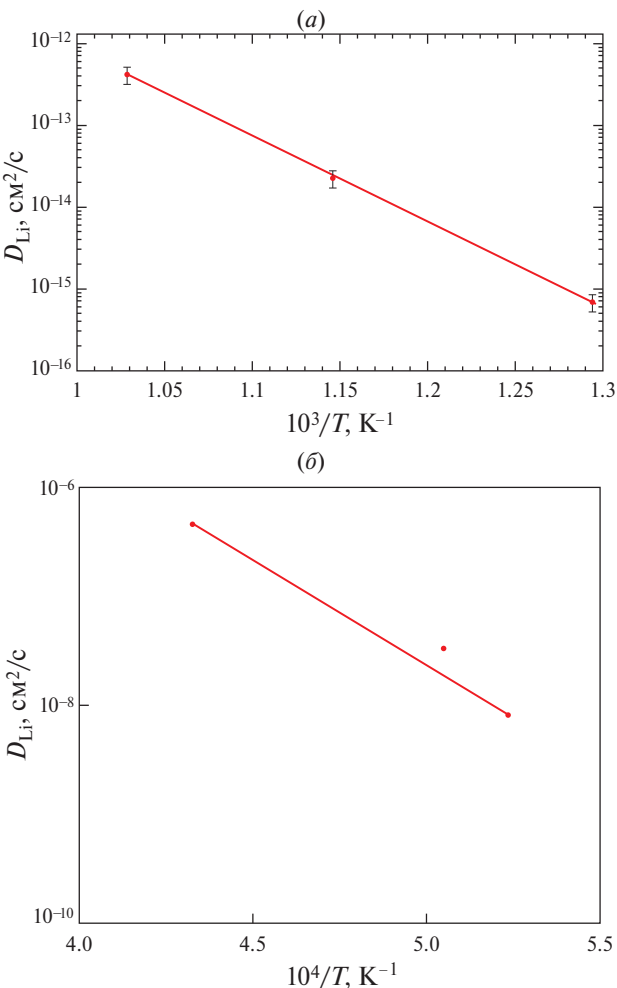


Рис. 13. Зависимость эффективного коэффициента диффузии лития от обратной температуры отжига в образце 6H–SiC–Li_{dif} *p*-типа. Вычисленными значениями наклона указанной зависимости соответствуют энергии активации 2.1 эВ в интервале (769–973 К) [53] и 1.57 эВ в интервале (1873–2673 К) [54] соответственно.

ошибок. Такое перемещение частиц связано с увеличением времени диффузии, повышением температуры или их комбинацией (рис. 10, а).

Для второго случая, т.е. для фронта диффузии с ограниченным источником примеси, из диффузионного профиля примеси в твердом слое видно, что доза примеси остается постоянной на всем протяжении. Это приводит к тому, что площадь под кривой распределения Гаусса остается постоянной. Поверхностная концентрация уменьшается со временем диффузии примеси в образец (рис. 10, б).

Экспериментальных данных по диффузии примесей в 6H–SiC относительно больше, чем в других политипах SiC, в том числе для системы 6H–SiC–Li_{dif} [53, 54]. Максимальный предел растворимости примеси лития в 6H–SiC при температурах выше 2500°С составляет $1.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Скорость диффузии примесей в SiC очень мала.

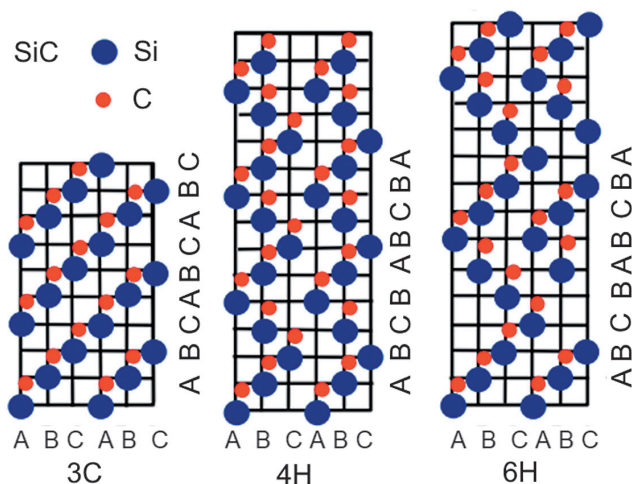


Рис. 14. Расположение атомов в политипах 3С-, 4Н-, 6Н по схемам АВ, ABCВ и ABCАСВ.

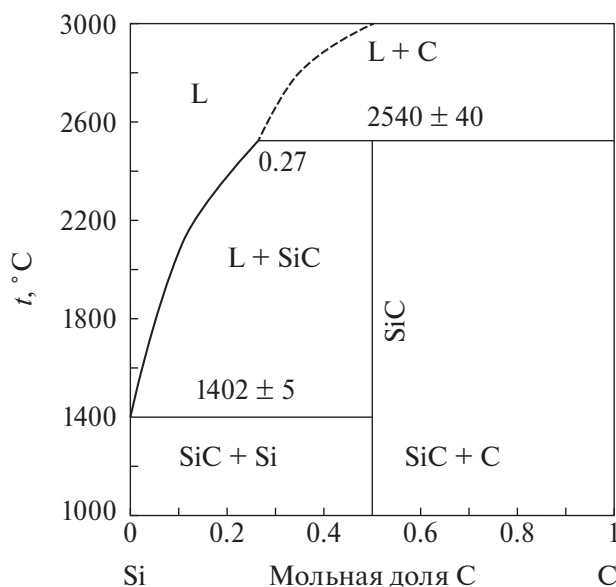


Рис. 15. $T-x$ фазовая диаграмма системы Si–C [56].

При диффузии в SiC разные примеси мигрируют по-разному, например, частицы В и N — через вакансии Si/C (рис. 11, а), а частицы Be, H, Li диффундируют в междоузлия (рис. 11, б).

Из рис. 11 видно, что при диффузии растворенного вещества замещения (темный кружок) его атом перемещается, перескакивая в вакансию с ее левой стороны (см. рис. 11, а), вправо (см. рис. 11, б) на одно расстояние до ближайшего соседа атомов регулярной кристаллической решетки матрицы.

Из рис. 12 видно, что при механизме диффузии чужеродного атома по межузельному взаимодействию в кристалле может иметь место: а) собственное междоузлие (О в центре ячейки решетки) сблизилось с замещающим чужеродным атомом (темный кружок); б) чужеродный атом поменял

свое исходное положение с собственным междоузлием. Таким образом, чужеродный атом временно стал междоузлем, в то время как первоначальное собственное междоузлие исчезло, заняв правильный узел решетки. Далее чужеродный атом снова может занять обычное место в решетке, вытолкнув собственный атом в междоузлие, и т.д.

3.8.1. Энергия активации диффузии

Нами проанализированы концентрационные профили примеси лития, полученные горячей имплантацией ионов ${}^7\text{Li}^+$, при диффузии лития в объем 6Н–SiC p -типа. Для формирования диффузионного источника, например, литий вводили в кристалл 6Н–SiC p -типа путем имплантации ионов ${}^7\text{Li}^+$ с энергией 30 кэВ [53]. Полученные образцы 6Н–SiC– Li_{dif} отжигали в вакууме в интервале температур 400–700°C в течение от 0.25–16 ч. Масс-спектрометрические измерения вторичных ионов Li^+ показывают, что при ионной имплантации литий в 6Н–SiC создает дефекты вблизи диффузионного профиля, т.е. в профиле распределения примесных атомов и дефектов. Предполагается, что частицы лития захватываются остаточными примесями (бора) в 6Н–SiC при диффузии в объем. Эффективный коэффициент диффузии лития в 6Н–SiC p -типа имеет энергию активации 2.1 эВ. Относительная погрешность оценки составляет $\pm 25\%$ [53].

Таким образом, с учетом экспериментальных данных мы оценили энергию активации диффузии ($E_a = E_{\text{dif}}^{\text{Li}}$) лития в 6Н–SiC в двух температурных интервалах (769–973 К) [53] (рис. 13, а) и (1873–2673 К) [54] (рис. 13, б) из соотношения $D(T) = D_0 \exp(-E_a / RT)$.

Для сравнения на основе экспериментальных результатов системы Si– Li_{dif} [51] нами вычислены также диффузионные характеристики по распределению лития на поверхности кремния (табл. 4).

Сравнительный анализ данных таблицы показывает, что в системе 6Н–SiC– Li_{dif} энергия активации диффузии $E_{\text{dif}}^{\text{Li}}$ лития в двух температурных интервалах (769–973 К) [53] и (1873–2673 К) [54] характеризуется различными значениями. В высокотемпературном диапазоне энергия активации $E_{\text{dif}}^{\text{Li}}$ уменьшается.

3.9. Другие стехиометрические фазы в Si–C

Энергия образования химических соединений, в частности 2D $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, их молекулярная конфигурация, структура, стабильность и свойства сильно зависят от атомного соотношения компонентов, а также от концентрации и природы примесей и/или легирующих компонентов. Помимо вышеупомянутых проблем известно, что Si–C существует в более чем 250 политипах. В частности, кубическая 3С и гексагональные политипы 2Н-, 4Н-, 6Н–SiC соответствуют разному расположению

атомов (или стекингу) по схемам АВ, ABCA, ABCВ и/или ABCACВ. Во всех политипах SiC имеются связи Si—Si и C—C; каждый Si окружен 4 атомами углерода, и наоборот, каждый атом углерода С связан с 4 атомами Si (рис. 14).

В зависимости от стехиометрии и природы химической связи, например, монослой 2D $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ может вести себя как полупроводник, полуметалл или топологический изолятор [55]. Это усложняет процесс роста $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ и делает выбор состава конкретного политипа SiC важным.

Из $T-x$ фазовой диаграммы Si—C следует, что в стандартных условиях только стехиометрический состав SiC является стабильной структурой (рис. 15) [56].

Согласно DFT расчетным данным в системе Si—C могут образоваться метастабильные составы $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, в частности составы Si_3C и SiC_3 , которые имеют отрицательную энтальпию образования (рис. 16) [57]. Для двух политипов состава Si_3C ($Cmmm$ и $R3m$) и состава SiC_3 ($P4m2$) расчетная ширина запрещенной зоны составляет 1.4, 1.1 и 2.4 эВ соответственно.

Для α -SiC (твердый; гексагональная структура) приводятся также другие значения энтальпии образования: $\Delta_f H_{\text{solid}}^0 = -71.55$ кДж/моль [58].

ВЫВОДЫ

Проанализирована связь между химическим потенциалом и электрохимическим потенциалом i -го компонента в электрохимической ячейке. В условиях равновесия связь между химическим потенциалом ($\Delta\mu_i$) i -го компонента и электрохимическим потенциалом ($\Delta\mu_i^{\text{EP}}$) в многокомпонентной электрохимической ячейке определяется следующим равенством: $\Delta\mu_i^{\text{EP}} = \Delta\mu_i + z_i F E$. Здесь величина $\Delta\mu_i$ для одного отдельного вида частиц связана со свойствами других компонентов ячейки, когда химическая движущая сила (E) уравновешена внешним противодействующим напряжением, где z_i — количество элементарных зарядов, переносимых ионами вида i в электрохимической ячейке.

Методом DFT GGA PBE проведены ab initio расчеты адсорбции лития Li_{ads} на подложке 4H-SiC, моделированы атомные структуры, зонные и электронные свойства и термодинамические свойства $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек бинарных соединений ($A_m B_n = 4\text{H-SiC}, \alpha\text{-Li}_2\text{C}_2, \text{Li}_m \text{Si}_n$) системы Si—C—Li.

Оптимизированные параметры элементарной ячейки соединений суперъячеек 4H-SiC ($P6_3mc$ (№ 186), $a = 3.092$, $b = 3.092$, $c = 10.117$ Å), $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ ($Immm$ (№ 71), $a = 3.647$, $a = 4.845$, $b = 5.411$ Å) и LiSi ($I4_1/a$ (№ 88), $a = 9.352$, $a = 9.352$, $c = 5.752$ Å) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

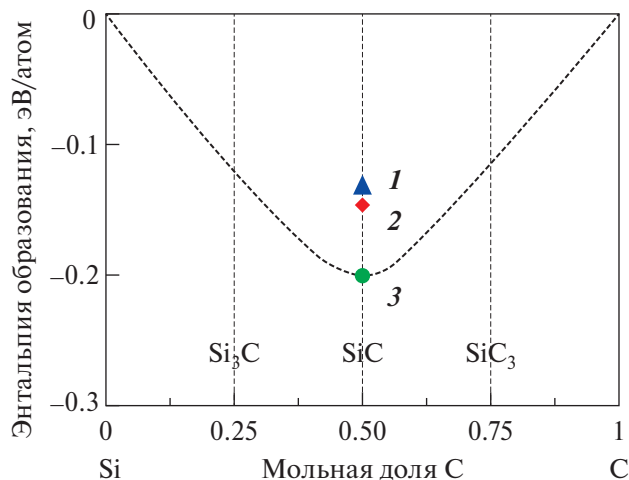


Рис. 16. DFT расчетная концентрационная зависимость энтальпии образования бинарных фаз системы Si—C: 1 — наш DFT расчет; 2 — [58]; 3 — [57].

Установлено, что в $3 \times 3 \times 1$ суперъячейке наиболее стабильным положением адатома Li_{ads} на подложке $4\text{H-SiC}(\text{Li}_{\text{ads}})$ является такая укладка, когда адатом Li_{ads} находится в полном положении (Н-сайт). В этом случае энергия адсорбции ($E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{H}} = -0.37$ эВ) по абсолютной величине наибольшая по сравнению с расположением Li_{ads} сверху атомов Si (и/или C) (Т-сайт; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{T,C}} = -0.27$ эВ; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{T,Si}} = -0.11$ эВ) и мостиковой позиции (В-сайт; $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{B}} = -0.12$ эВ). Другими словами, расположении Li_{ads} на подложке 4H-SiC в углублениях шестичленного кольца Si—C связи (Н-сайт) более предпочтительно, чем в мостиковых участках между Si—C связями (В-сайт) и сверху атомов подложки (тетраэдрическая конфигурация; Т-сайт). В суперъячейке $4\text{H-SiC}(\text{Li}_{\text{ads}})$ длина адсорбционной связи d_{ads} адатома Li_{ads} зависит от положения Li_{ads} и вида атомов (Si и/или C-грань) на подложке. В полном (Н-сайт), сверху атомов (Si и/или C-грань; Т-сайт) и мостиковом (В-сайт) положениях адатома длина связи d_{ads} имеет следующие значения (Å): 2.19, 1.67–1.69 и 2.17 соответственно.

Энергия адсорбции адатома структуры $4\text{H-SiC}(\text{Li}_{\text{ads}})$ по абсолютной величине меньше, чем у дефектного карбида кремния 4H-SiC. Для конфигурации $4\text{H-SiC}(\text{Li}_{\text{ads}})$ в упаковке адатома лития в Н-сайте значение $E_{\text{Li}_{\text{ads}}}^{\text{H}}$ составляет -0.37 эВ (Н-сайт).

Согласно DFT GGA PBE расчетам $4\text{H-SiC}(\text{Li}_{\text{ads}})$ является полупроводником b -типа с непрямой шириной запрещенной зоны. Без учета эффекта спин-орбитальной связи рассчитанная нами ширина запрещенной зоны $3 \times 3 \times 1$ суперъячейки 4H-SiC составляет $E_g = 2.16$ эВ. Это близко к известному DFT расчетному значению $E_g = 2.2$ эВ и меньше экспериментального $E_g = 3.26$ эВ для

4H–SiC. Модифицированные варианты *ab initio* расчетов позволяют корректировать энергию электрона и получить значения E_g 4H–SiC, согласующиеся с экспериментальными данными E_g .

Равновесное состояние структуры 4H–SiC/ Li_{ads} определяется перераспределением заряда в основном между атомами Si и углерода C из-за орбитальной гибридизации атомов. Происходит перенос электронов лития в выгодную адсорбционную область (H-сайт), в 4H–SiC– Li_{ads} , где расстояния между Li_{ads} и атомами 4H–SiC уменьшаются. Адсорбция Li_{ads} сдвигает пики электронной плотности (DOS) суперъядейки 4H–SiC/ Li_{ads} относительно уровня Ферми E_F чуть вправо. Такой сдвиг в DOS означает, что Li_{ads} передает часть электронов в 4H–SiC и за счет этого энергетические состояния атомов слабо смещаются.

Парциальные вклады PDOS орбиталей как лития, так и углерода формируют плотность состояний атомов в широкозонном $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 = 3.2$ эВ). Спектр PDOS $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ характеризуется пиками гибридизированных атомных орбиталей углерода $2s\text{-}2p$ (sp^1), где $2s$ -состояния соответствуют в основном отрицательным энергиям. Углеродные $2p$ -состояния располагаются вблизи уровня Ферми. В $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ спин вверх и спин вниз состояния DOS симметричны и локальный магнитный момент не обнаружен. В полном DOS соединения LiSi очень узкая запрещенная зона не обнаруживается, хотя по экспериментальным данным LiSi имеет запрещенную зону 0.057 эВ. Отсутствие E_g в LiSi связано с $s\text{-}p$ -гибридизацией, приводящей к тетраэдрической структуре sp^3 . Энергии $1s^2 2s^1$ состояния лития в спектре DOS LiSi незначительные. Присутствие Li в фазе LiSi снижает степень $s\text{-}p$ -гибридизации.

DFT GGA PBE расчеты показывают, что вычисленная энтальпия образования соединений ($A_m B_n = \alpha\text{-SiC}, \alpha\text{-Li}_2\text{C}_2, \text{Li}_m \text{Si}_n$) системы Si–C–Li при температуре 298 К в среднем для всех $A_m B_n$ отличается от экспериментальных данных на приблизительно на 4%. Построенный изотермический разрез фазовой диаграммы твердого состояния Si–C–Li и термодинамические параметры ключевых соединений ($\alpha\text{-SiC}$, $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ и $\text{Li}_m \text{Si}_n$) позволяют определить области возможных трехфазных равновесий.

Анализ закономерностей распределения диффундирующих примесей по глубине слоя в SiC, как при постоянном источнике, так и при ограниченном источнике диффузии, показывает, что они согласуются с экспериментальными зависимостями. С учетом двух разных экспериментальных данных по диффузии лития в гексагональном полипипе 6H–SiC, соответственно в двух температурных интервалах (769–973 К) и (1873–2673 К), вычислена энергия активации диффузии лития, которая в указанных температурных интервалах имеет значения, соответственно, 2.1 и 1.57 эВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Р.Ю. Алиярову за полезные обсуждения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTF1/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az а 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimoto T., Cooper J.A. Fundamentals of Silicon Carbide Technology. Growth, Characterization, Devices, and Applications. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2014. 538 p. ISBN978-1-118-31352-7.
2. Fan Y., Deng C., Gao Y., Ding Y., Wu Y., Mo S., Yao Y., Liang B., Lu S., Qi W., Tao T. Highly reversible lithium storage in Li_2C_2 nanosheets // Carbon. 2021. V. 177. P. 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.095>
3. Guo J., Dong D., Wang J., Liu D., Yu X., Zheng Y., Wen Z., Lei W., Deng Y., Wang J., Hong G., Shao H. Silicon-Based Lithium Ion Battery Systems: State-of-the-Art from Half and Full Cell Viewpoint // Advanced Functional Materials. 2021. 2102546. P. 1–65. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102546>
4. Huggins R.A. Advanced Batteries — Materials Science Aspects. 1st ed., Science+Business Media, LLC. New York, 2009. 474 p.
5. Drüe M., Kozlov A., Seyring M., Song X., Schmid-Fetzer R., Rettenmayr M. Phase formation in the ternary system Li–Si–C // Journal of Alloys and Compounds. 2015. S0925838815309312. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.235>
6. Liang S.-M., Drüe M., Kozlov A., Rettenmayr M., Schmid-Fetzer R. Key experiments and challenging thermodynamic modeling of the Li–Si–C system // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 698. P. 743–753. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.271>
7. Drüe M., Liang S.-M., Seyring M., Kozlov A., Song X., Rettenmayr M., Schmid-Fetzer R. Phase formation in alloy-type anode materials in the quaternary system Li–Sn–Si–C // International Journal of Materials Research. 2017. V. 108. No. 11. 146.111559. P. 933–941. <https://doi.org/10.3139/146.111559>
8. He X., Tang A., Li Y., Zhang Y., Chen W., Huang S. Theoretical studies of SiC van der Waals heterostructures as anodes of Li-ion batteries // Applied Surface Science. 2021. V. 563. 150269. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150269>
9. Vasilevskiy K., Wright N.G. Historical Introduction to Silicon Carbide Discovery, Properties and Technology. Ch. 1. In book: Advancing Silicon Carbide Electronics

- Technology II. Materials Research Foundations. 2020. V. 69. P. 1–62.
<https://doi.org/10.21741/9781644900673-1>
10. Kong L., Chai C., Song Y., Zhang W., Zhang Z., Yang Y. Structural, elastic, electronic, and anisotropic properties of Pbca-SiC and Pbcn-SiC // AIP Advances. 2021. V. 11. 045107. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1063/5.0044672>
 11. Petersen R.J., Thomas S.A., Anderson K.J., Pringle T.A., May S., Hobbie E.K. Silicon-Carbide Nanocrystals from Nonthermal Plasma: Surface Chemistry and Quantum Confinement // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03948>
 12. Ruschewitz U., Pöttgen R. Structural Phase Transition in Li_2C_2 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1999. V. 625. No. 10. P. 1599–1603.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(199910\)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(199910)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j)
 13. Ruprecht B., Billetter H., Ruschewitz U., Wilkening M. Ultra-slow Li ion dynamics in Li_2C_2 – on the similarities of results from ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy // Journal of Physics: Condensed Matter. 2010. V. 22. 245901. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/24/245901>
 14. Johanna N., Sumit K., Peter L., Daryn B., Ulrich H. Structural behavior of the acetylide carbides Li_2C_2 and CaC_2 at high pressure // The Journal of Chemical Physics. 2012. V. 137. No. 22. 224507. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1063/1.4770268>
 15. Tian N., Gao Y., Li Y., Wang Z., Song X., Chen L. Li_2C_2 , a High-Capacity Cathode Material for Lithium Ion Batteries // Angewandte Chemie International Edition. 2016. V. 5. No. 2. P. 644–648.
<https://doi.org/10.1002/anie.201509083>
 16. Ali S. Opto-Electronic Properties of Li_2C_2 Polymorphs // Madridge Journal Nanotechnol Nanosci. 2017. V. 2. No. 1. P. 73–75.
<https://doi.org/10.18689/mjnn-1000113>
 17. Gu M., He Y., Zheng J., Wang C. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges // Nano Energy. 2015. S221128551500350X. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
 18. Huggins R.A. Advanced Batteries. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. 474 p.
 19. Obrovac M.N., Christensen L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction // Electrochemical and Solid-State Letters. 2004. V. 7. No. 5. P. A93–A96.
<https://doi.org/10.1149/1.1652421>
 20. Wu H., Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries // Nano Today. 2012. V. 7. No. 5. P. 414–429.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
 21. Morachevskii A.G., Demidov A.I. Lithium-silicon alloys: Phase diagram, electrochemical studies, thermodynamic properties, application in chemical power cells // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 4. P. 547–566.
<https://doi.org/10.1134/S1070427215040011>
 22. Wang P., Kozlov A., Thomas D., Mertens F., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic analysis of the Li–Si phase equilibria from 0 K to liquidus temperatures // Intermetallics. 2013. V. 42. P. 137–145.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.06.003>
 23. Kim H., Chou C.-Y., Ekerdt J.G., Hwang G.S. Structure and Properties of Li–Si Alloys: A First-Principles Study // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. P. 2514–2521.
<https://doi.org/10.1021/jp1083899>
 24. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. First-principles study of the structural and dynamic properties of the liquid and amorphous Li–Si alloys // Journal of Chemical Physics. 2016. V. 144. 034502. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1063/1.4939716>
 25. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. A comparative first-principles study of the structural and electronic properties of the liquid Li–Si and Li–Ge alloys // Journal of Chemical Physics. 2017. V. 146. No. 6. 064502. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1063/1.4975764>
 26. Debski A., Zakulski W., Major Ł., Góral A., Gąsior W. Enthalpy of formation of the $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ intermetallic compound // Thermochimica Acta. 2013. V. 551. P. 53–56.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.015>
 27. Thomas D., Abdel-Hafez M., Gruber T., Hüttl R., Seidel J., Wolter A. U.B., Büchner B., Kortus J., Mertens F. The heat capacity and entropy of lithium silicides over the temperature range from (2 to 873) K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2013. V. 64. P. 205–225.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.018>
 28. Debski A., Gąsior W., Góral A. Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li–Si system // Intermetallics. 2012. V. 26. P. 157–161.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.04.001>
 29. Thomas D., Zeilinger M., Gruner D., Hüttl R., Seidel J., Wolter A. U.B., Fässler T. F., Mertens F. The heat capacity and entropy of the lithium silicides $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ in the temperature range from (2 to 873) K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2015. V. 85. P. 178–190.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.01.004>
 30. Taubert F., Schwalbe S., Seidel J., Hüttl R., Gruber T., Janot R., Bobnar M., Gumeniuk R., Mertens F., Kortus J. Thermodynamic characterization of lithium monosilicide (LiSi) by means of calorimetry and DFT-calculations // International Journal of Materials Research. 2017. V. 108. 146.111550. P. 943–958.
<https://doi.org/10.3139/146.111550>
 31. Thomas D., Bette N., Taubert F., Hüttl R., Seidel J., Mertens F. Experimental determination of the enthalpies of formation of the lithium silicides Li_7Si_3 and $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ based on hydrogen sorption measurements // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 704. 0925–8388. P. 398–405.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.010>
 32. Taubert F., Thomas D., Hüttl R., Seidel J., Mertens F. Experimental determination of enthalpies of formation of $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 897. 163147. P. 898–905.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163147>
 33. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. DFT electronic structure simulation and adsorption of germanium in ordered graphene with a vacancy // Russian Microelectronics. 2022. V. 51. No. 2. P. 83–96.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>

34. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F.* Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ with wurtzite structure // *Physics of the Solid State*. 2022. V. 64. No. 5. P. 528–539. <https://doi.org/10.21883/0000000000>
35. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. No. 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
36. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review. B*. 1976. V. 13. No. 12. P. 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
37. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Modeling of Gold Adsorption by the Surface of Defect Graphene // *Russian Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 6. P. 413–425. <https://doi.org/10.1134/S1063739722700159>
38. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Huseynova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Simulation of the Adsorption and Diffusion of Lithium Atoms on Defective Graphene for a Li-Ion Battery // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52. No. 3. P. 167–185. <https://doi.org/10.1134/S1063739723700336>
39. *Asadov S. M.* Thermodynamics and Crystallization Kinetics of Solid Solutions $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2022. V. 96. No. 2. P. 259–266. <https://doi.org/10.1134/S0036024422020029>
40. *Lupis C.H.P.* Chemical Thermodynamics of Materials. New York; Oxford: North-Holland, 1983. 581 p.; Prentice Hall, 1993.
41. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook. 3rd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. 690 p. ISBN 978-3-642-62332-5.
42. *He J., Song X., Xu W., Zhou Y., Seyring M., Rettenmayr M.* Preparation and phase stability of nanocrystalline Li_2C_2 alloy // *Materials Letters*. 2013. V. 94. P. 176–178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.045>
43. *Davydov S.Yu., Posrednik O.V.* Adsorption of Group-I and -VII Atoms on Silicon-Carbide Polytypes // *Semiconductors*. 2020. V. 54. No. 11. P. 1197–1202.
44. *Zhang Y.J., Yin Z.-P., Su Y., Wang D.-J.* Passivation of carbon dimer defects in amorphous $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$ (0001) interface: A first-principles study // *Chinese Physics B*. 2018. V. 27. No. 4. 047103.
45. *Zhao G.L., Bagayoko D.* Electronic structure and charge transfer in 3C- and 4H-SiC // *New Journal of Physics*. 2000. V. 2. P. 1–16. <http://www.njp.org/>
46. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical Thermochemistry. Fifth Edition. Oxford; New York: Pergamon Press, 1979. 449 p.
47. *Braga M.H., Dębski A., Gąsior W.* Li-Si phase diagram: Enthalpy of mixing, thermodynamic stability, and coherent assessment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 616. P. 581–593. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.212>
48. *Morris A.J., Grey C.P., Pickard C.J.* Thermodynamically stable lithium silicides and germanides from density-functional theory calculations // *arXiv: 1402.6233v1 [cond-mat.mtr-sci]* 25 Feb 2014. P. 1–10.
49. *Asadov M.M., Kuli-zade E.S.* Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 842. 155632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>
50. *Jaeger R.C.* Interduction to microelectronic fabrication. Volume 5 (Modular Series on Solid State Devices) 2nd Edition. G.W. Neudeck, R.F. Pierret, Editors. 2002. Chapter 4. Diffusion. P. 67–109. Prentice Hall. Inc. New Jersey 07458.
51. *Gosele U.M.* Fast Diffusion in Semiconductors // *Annual Review of Materials Science*. 1988. V. 18. No. 1. P. 257–282. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.18.080188>
52. *Ghoshtagore R.N., Coble R.L.* Self-Diffusion in Silicon Carbide // *Physical review*. 1966. V. 143. No. 2. P. 623–626. <https://doi.org/10.1103/physrev.143.623>
53. *Linnarsson M.K., Janson M.S., Karlsson S., Schoner A., Nordell N., Svensson B.G.* Diffusion of light elements in 4H- and 6H-SiC // *Materials Science and Engineering*. 1999. B61–62. P. 275–280. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00517-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00517-0)
54. *Mokhov E.N.* Doping of SiC Crystals during Sublimation Growth and Diffusion. In Book: Crystal Growth. IntechOpen, 2018. P. 1–25. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.82346>
55. *Chabi S., Kadel K.* Two-Dimensional Silicon Carbide: Emerging Direct Band Gap Semiconductor // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. No. 11. P. 2226–2246. <https://doi.org/10.3390/nano10112226>
56. *Haase V., Kirschstein G., List H., Ruprecht S., Sangster R., Schröder F.* The Si-C Phase Diagram. In: Katscher H., Sangster R., Schröder F. (eds) *Si Silicon*. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry / Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 1985. V. Si / B / 1–5 / 3. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06994-3_1
57. *Gao G.Y., Ashcroft N.W., Hoffmann R.* The Unusual and the Expected in the Si/C Phase Diagram // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. No. 31. P. 11651–11656. <https://doi.org/10.1021/ja405359a>
58. *Linström P.J., Mallard W.G.* (Editors). 2005. “NIST Chemistry WebBook”, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2003 // <http://webbook.nist.gov>

MODELING OF PHYSICAL-CHEMICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF LITHIUM-CONTAINING 4H—SiC AND BINARY PHASES OF THE Si—C—Li SYSTEM

M. M. Asadov^{a, b, *}, S. S. Huseynova^{c, d}, S. N. Mustafaeva^c,
S. O. Mammadova^{c, d}, V. F. Lukichev^{e, **}

^aNagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^bScientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Azerbaijan

^cInstitute of Physics, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^dKhazar University, Baku, Azerbaijan

^eValiev Physics and Technology Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: mirasadov@gmail.com

**e-mail: lukichev@ftian.ru

In the equilibrium model of the solid surface—adatom system, including a three-dimensional interfacial surface, changes in surface properties are considered, taking into account the chemical potential due to the action of surface tension. The relationship between chemical potential and electrochemical potential of the i th component in an electrochemical cell is analyzed. Using the density functional theory (DFT), the adsorption, electronic, and thermodynamic properties of $2 \times 2 \times 1$ and $3 \times 3 \times 1$ supercells of crystalline compounds A_mB_n , ($A_mB_n = 4H-SiC, \alpha-Li_2C_2, Li_mSi_n$, where n and m are stoichiometric coefficients) of the boundary binary systems of the ternary phase diagram of Si—C—Li are studied. The stability of phases A_mB_n and property calculations are carried out with the exchange-correlation functional within the framework of the generalized gradient approximation (GGA PBE). The parameters of the crystal structures of the compounds A_mB_n , the adsorption energy of the lithium adatom ($E_{Li_{ads}}$) on a 4H—SiC substrate, the electronic structure, and the thermodynamic properties of supercells are calculated. The thermodynamically stable configurations of the 4H—SiC—Li_{ads} supercells having different locations Li_{ads} are determined. The DFT GGA PBE calculations of the enthalpy of formation of compounds A_mB_n are carried out in the ternary Si—C—Li system. Taking into account the changes in the Gibbs free energy in the solid-phase exchange reactions between binary compounds, equilibrium sections (connodes) in the concentration triangle of the Si—C—Li phase diagram are established. An isothermal section of the Si—C—Li phase diagram at 298 K is constructed. The patterns of diffusion processes that are related to the movement of particles on the surface layer of the 6H—SiC sample are analyzed. The activation energy of lithium diffusion in 6H—SiC is calculated from the Arrhenius type relation in two temperature ranges (769–973 K) and (1873–2673 K).

Keywords: chemical potential, DFT GGA PBE calculation, supercells of binary compounds, Si—C—Li system, adsorption energy, electronic structure, formation energy, diffusion of lithium in SiC

REFERENCES

- Kimoto T., Cooper J.A. Fundamentals of Silicon Carbide Technology. Growth, Characterization, Devices, and Applications. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2014. 538 p. ISBN978-1-118-31352-7.
- Fan Y., Deng C., Gao Y., Ding Y., Wu Y., Mo S., Yao Y., Liang B., Lu S., Qi W., Tao T. Highly reversible lithium storage in Li₂C₂ nanosheets // Carbon. 2021. V. 177. P. 357–365.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.095>
- Guo J., Dong D., Wang J., Liu D., Yu X., Zheng Y., Wen Z., Lei W., Deng Y., Wang J., Hong G., Shao H. Silicon-Based Lithium Ion Battery Systems: State-of-the-Art from Half and Full Cell Viewpoint // Advanced Functional Materials. 2021. 2102546. P. 1–65.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202102546>
- Huggins R.A. Advanced Batteries — Materials Science Aspects. 1st ed., Science+Business Media, LLC. New York, 2009. 474 p.
- Drüe M., Kozlov A., Seyring M., Song X., Schmid-Fetzer R., Rettenmayr M. Phase formation in the ternary system Li—Si—C // Journal of Alloys and Compounds. 2015. S0925838815309312. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.235>
- Liang S.-M., Drüe M., Kozlov A., Rettenmayr M., Schmid-Fetzer R. Key experiments and challenging thermodynamic modeling of the Li—Si—C system // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 698. P. 743–753.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.271>
- Drüe M., Liang S.-M., Seyring M., Kozlov A., Song X., Rettenmayr M., Schmid-Fetzer R. Phase formation in alloy-type anode materials in the quaternary system Li—Sn—Si—C // International Journal of Materials Research. 2017. V. 108. No. 11. 146.111559. P. 933–941.
<https://doi.org/10.3139/146.111559>
- He X., Tang A., Li Y., Zhang Y., Chen W., Huang S. Theoretical studies of SiC van der Waals heterostructures as anodes of Li-ion batteries // Applied Surface Science. 2021. V. 563. 150269. P. 1–10.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150269>
9. Vasilevskiy K., Wright N.G. Historical Introduction to Silicon Carbide Discovery, Properties and Technology. Ch. 1. In book: Advancing Silicon Carbide Electronics Technology II. Materials Research Foundations. 2020. V. 69. P. 1–62.
<https://doi.org/10.21741/9781644900673-1>
 10. Kong L., Chai C., Song Y., Zhang W., Zhang Z., Yang Y. Structural, elastic, electronic, and anisotropic properties of Pbca-SiC and Pbcn-SiC // AIP Advances. 2021. V. 11. 045107. P. 1–11. <https://doi.org/10.1063/5.0044672>
 11. Petersen R.J., Thomas S.A., Anderson K.J., Pringle T.A., May S., Hobbie E.K. Silicon-Carbide Nanocrystals from Nonthermal Plasma: Surface Chemistry and Quantum Confinement // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03948>
 12. Ruschewitz U., Pöttgen R. Structural Phase Transition in Li_2C_2 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1999. V. 625. No. 10. P. 1599–1603.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(199910\)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(199910)625:10<1599::aid-zaac1599>3.0.co;2-j)
 13. Ruprecht B., Billetter H., Ruschewitz U., Wilkening M. Ultra-slow Li ion dynamics in Li_2C_2 — on the similarities of results from ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy // Journal of Physics: Condensed Matter. 2010. V. 22. 245901. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/24/245901>
 14. Johanna N., Sumit K., Peter L., Daryn B., Ulrich H. Structural behavior of the acetylide carbides Li_2C_2 and CaC_2 at high pressure // The Journal of Chemical Physics. 2012. V. 137. No. 22. 224507. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1063/1.4770268>
 15. Tian N., Gao Y., Li Y., Wang Z., Song X., Chen L. Li_2C_2 , a High-Capacity Cathode Material for Lithium Ion Batteries // Angewandte Chemie International Edition. 2016. V. 5. No. 2. P. 644–648.
<https://doi.org/10.1002/anie.201509083>
 16. Ali S. Opto-Electronic Properties of Li_2C_2 Polymorphs // Madridge Journal Nanotechnol Nanosci. 2017. V. 2. No. 1. P. 73–75.
<https://doi.org/10.18689/mjnn-1000113>
 17. Gu M., He Y., Zheng J., Wang C. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges // Nano Energy. 2015. S221128551500350X. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
 18. Huggins R.A. Advanced Batteries. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. 474 p.
 19. Obrovac M.N., Christensen L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction // Electrochemical and Solid-State Letters. 2004. V. 7. No. 5. P. A93–A96.
<https://doi.org/10.1149/1.1652421>
 20. Wu H., Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries // Nano Today. 2012. V. 7. No. 5. P. 414–429.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
 21. Morachevskii A.G., Demidov A.I. Lithium-silicon alloys: Phase diagram, electrochemical studies, thermodynamic properties, application in chemical power cells // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 4. P. 547–566.
<https://doi.org/10.1134/S1070427215040011>
 22. Wang P., Kozlov A., Thomas D., Mertens F., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic analysis of the Li–Si phase equilibria from 0 K to liquidus temperatures // Intermetallics. 2013. V. 42. P. 137–145.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.06.003>
 23. Kim H., Chou C.-Y., Ekerdt J.G., Hwang G.S. Structure and Properties of Li–Si Alloys: A First-Principles Study // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. P. 2514–2521.
<https://doi.org/10.1021/jp1083899>
 24. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. First-principles study of the structural and dynamic properties of the liquid and amorphous Li–Si alloys // Journal of Chemical Physics. 2016. V. 144. 034502. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1063/1.4939716>
 25. Chiang H.-H., Lu J.-M., Kuo C.-L. A comparative first-principles study of the structural and electronic properties of the liquid Li–Si and Li–Ge alloys // Journal of Chemical Physics. 2017. V. 146. No. 6. 064502. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1063/1.4975764>
 26. Debbski A., Zakulski W., Major Ł., Góral A., Gąsior W. Enthalpy of formation of the $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ intermetallic compound // Thermochimica Acta. 2013. V. 551. P. 53–56.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.015>
 27. Thomas D., Abdel-Hafiez M., Gruber T., Hüttl R., Seidel J., Wolter A.U.B., Büchner B., Kortus J., Mertens F. The heat capacity and entropy of lithium silicides over the temperature range from (2 to 873) K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2013. V. 64. P. 205–225.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.018>
 28. Debbski A., Gąsior W., Góral A. Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li–Si system // Intermetallics. 2012. V. 26. P. 157–161.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.04.001>
 29. Thomas D., Zeilinger M., Gruner D., Hüttl R., Seidel J., Wolter A.U.B., Fässler T.F., Mertens F. The heat capacity and entropy of the lithium silicides $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ in the temperature range from (2 to 873) K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2015. V. 85. P. 178–190.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.01.004>
 30. Taubert F., Schwalbe S., Seidel J., Hüttl R., Gruber T., Janot R., Bobnar M., Gumeniuk R., Mertens F., Kortus J. Thermodynamic characterization of lithium monosilicide (LiSi) by means of calorimetry and DFT-calculations // International Journal of Materials Research. 2017. V. 108. 146.111550. P. 943–958.
<https://doi.org/10.3139/146.111550>
 31. Thomas D., Bette N., Taubert F., Hüttl R., Seidel J., Mertens F. Experimental determination of the enthalpies of formation of the lithium silicides Li_7Si_3 and $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ based on hydrogen sorption measurements // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 704. 0925–8388. P. 398–405.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.010>
 32. Taubert F., Thomas D., Hüttl R., Seidel J., Mertens F. Experimental determination of enthalpies of formation of $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 897. 163147. P. 898–905.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163147>
 33. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. DFT electronic structure simulation and adsorption of germanium in ordered graphene with a vacancy // Russian Microelectronics. 2022. V. 51. No. 2. P. 83–96.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>

34. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F.* Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ with wurtzite structure // *Physics of the Solid State*. 2022. V. 64. No. 5. P. 528–539. <https://doi.org/10.21883/0000000000>
35. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. No. 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
36. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review. B*. 1976. V. 13. No. 12. P. 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
37. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Modeling of Gold Adsorption by the Surface of Defect Graphene // *Russian Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 6. P. 413–425. <https://doi.org/10.1134/S1063739722700159>
38. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Huseynova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Simulation of the Adsorption and Diffusion of Lithium Atoms on Defective Graphene for a Li-Ion Battery // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52. No. 3. P. 167–185. <https://doi.org/10.1134/S1063739723700336>
39. *Asadov S.M.* Thermodynamics and Crystallization Kinetics of Solid Solutions $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2022. V. 96. No. 2. P. 259–266. <https://doi.org/10.1134/S0036024422020029>
40. *Lupis C.H.P.* Chemical Thermodynamics of Materials. New York; Oxford: North-Holland, 1983. 581 p. ISBN: 0444007792; Prentice Hall, 1993.
41. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook. 3rd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. 690 p. ISBN 978-3-642-62332-5.
42. *He J., Song X., Xu W., Zhou Y., Seyring M., Rettenmayr M.* Preparation and phase stability of nanocrystalline Li_2C_2 alloy // *Materials Letters*. 2013. V. 94. P. 176–178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.045>
43. *Davydov S.Yu., Posrednik O.V.* Adsorption of Group-I and -VII Atoms on Silicon-Carbide Polytypes // *Semiconductors*. 2020. V. 54. No. 11. P. 1197–1202.
44. *Zhang Y.J., Yin Z.-P., Su Y., Wang D.-J.* Passivation of carbon dimer defects in amorphous $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$ (0001) interface: A first-principles study // *Chinese Physics B*. 2018. V. 27. No. 4. 047103.
45. *Zhao G.L., Bagayoko D.* Electronic structure and charge transfer in 3C- and 4H-SiC // *New Journal of Physics*. 2000. V. 2. P. 1–16. <http://www.njp.org/>
46. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical Thermodynamics. Fifth Edition. Oxford; New York: Pergamon Press, 1979. 449 p.
47. *Braga M.H., Debbski A., Gqsior W.* Li-Si phase diagram: Enthalpy of mixing, thermodynamic stability, and coherent assessment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 616. P. 581–593. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.212>
48. *Morris A.J., Grey C.P., Pickard C.J.* Thermodynamically stable lithium silicides and germanides from density-functional theory calculations // *arXiv: 1402.6233v1 [cond-mat.mtr-sci]* 25 Feb 2014. P. 1–10.
49. *Asadov M.M., Kuli-zade E.S.* Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the $\text{Li}_2\text{O} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 842. 155632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>
50. *Jaeger R.C.* Interoduction to microelectronic fabrication. Volume 5 (Modular Series on Solid State Devices) 2nd Edition. G.W. Neudeck, R.F. Pierret, Editors. 2002. Chapter 4. Diffusion. P. 67–109. Prentice Hall. Inc. New Jersey 07458.
51. *Gosele U.M.* Fast Diffusion in Semiconductors // *Annual Review of Materials Science*. 1988. V. 18. No. 1. P. 257–282. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.18.080188>
52. *Ghoshtagore R.N., Coble R.L.* Self-Diffusion in Silicon Carbide // *Physical review*. 1966. V. 143. No. 2. P. 623–626. <https://doi.org/10.1103/physrev.143.623>
53. *Linnarsson M.K., Janson M.S., Karlsson S., Schoner A., Nordell N., Svensson B.G.* Diffusion of light elements in 4H- and 6H-SiC // *Materials Science and Engineering*. 1999. B61–62. P. 275–280. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(98\)00517-0](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(98)00517-0)
54. *Mokhov E.N.* Doping of SiC Crystals during Sublimation Growth and Diffusion. In Book: Crystal Growth. IntechOpen, 2018. P. 1–25. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.82346>
55. *Chabi S., Kadel K.* Two-Dimensional Silicon Carbide: Emerging Direct Band Gap Semiconductor // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. No. 11. P. 2226–2246. <https://doi.org/10.3390/nano10112226>
56. *Haase V., Kirschstein G., List H., Ruprecht S., Sangster R., Schröder F.* The Si-C Phase Diagram. In: Katscher H., Sangster R., Schröder F. (eds) Si Silicon. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry / Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 1985. V. Si / B / 1–5 / 3. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06994-3_1
57. *Gao G.Y., Ashcroft N.W., Hoffmann R.* The Unusual and the Expected in the Si/C Phase Diagram // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. No. 31. P. 11651–11656. <https://doi.org/10.1021/ja405359a>
58. *Linstrom P.J., Mallard W.G.* (Editors). 2005. “NIST Chemistry WebBook”, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2003 // <http://webbook.nist.gov>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ М-ЛЕГИРОВАННЫХ СУПЕРЬЯЧЕЕК $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ —М (М = Zr, Nb) С МОНОКЛИННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. М. М. Асадов^{a, b, *}, С. О. Маммадова^{c, d}, С. Н. Мустафаева^c,
С. С. Гусейнова^{c, d}, В. Ф. Лукичев^{e, **}

^aИнститут катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева, Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан

^bНаучно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия”, Баку, Азербайджан

^cИнститут физики, Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

^dУниверситет Хазар, Баку, Азербайджан

^eФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mirasadov@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Уточнена фазовая диаграмма T — x квазибинарной системы Li_2O — TiO_2 и построено изотермическое сечение тройной системы Li — Ti — O при 298 К. Определены равновесные фазовые области Li — Ti — O в твердом состоянии с участием граничных бинарных оксидов и четырех промежуточных тройных соединений Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Методом теории функционала плотности (DFT LSDA) рассчитаны энергии образования ($\Delta_f E$) указанных тройных соединений системы Li_2O — TiO_2 и построена зависимость $\Delta_f E$ от состава.

Проведено ab initio моделирование суперьячеек на основе М-легированного (М=Zr, Nb) анодного материала на основе соединения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) с моноклинной структурой (m). Показано, что частичное замещение катионов и кислорода в структуре m-LTO—М повышает эффективность литий-ионного аккумулятора (LIB) как за счет стабилизации структуры, так и за счет увеличения скорости диффузии Li^+ . За счет вклада d-орбиталей (Zr^{4+} -4d, Nb^{3+} -4d орбитали) в обменную энергию происходит частичная поляризация электронных состояний и увеличивается электронная проводимость m-LTO—М. Образование кислородных вакансий в кристаллической решетке m-LTO—М, как и в бинарных оксидах, может создавать донорные уровни и улучшать транспорт Li^+ и электронов.

М-легирование структуры m-LTO путем замены катионов, в частности лития, на атомы Zr или Nb, заметно уменьшает ширину запрещенной зоны (E_g) суперьячеек m-LTO—М. При этом в зонной структуре m-LTO—М уровень Ферми смещается в зону проводимости и запрещенная зона сужается. Уменьшение значения E_g увеличивает электронную и литий-ионную проводимость суперьячеек m-LTO—М.

Ключевые слова: DFT LSDA моделирование, суперьячейка, анодный материал, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), моноклинная структура, легирование, Zr^{4+} -4d, Nb^{3+} -4d орбитали, зонная структура, электронные свойства

DOI: 10.31857/S0544126924010041

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что литий-ионные аккумуляторы (LIB) являются важными системами хранения энергии. Они обеспечивают высокую плотность энергии и длительное время автономной работы LIB. Это приводит к широкому использованию LIB, например, в портативных электротехнических устройствах и электромобилях [1–6]. Мощность LIB зависит от

нескольких факторов, в частности от материала электродов и скорости, с которой ионы лития и электроны передаются через электролит между двумя электродами в LIB. Наноструктурированные материалы могут улучшить электропроводность, позволяя сократить длину диффузии ионов лития в LIB.

Материалы на основе углерода часто используются в качестве анодных материалов в электрохимической

ячейке. Например, графен может ускорить транспорт ионов лития в ячейке и обеспечить образование активных центров Li^+ на поверхности графенового электрода. Это снижает потери энергии, вызванные поляризацией батареи, и увеличивает срок службы, например, по сравнению с графитовым анодом [7].

Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) со структурой шпинели (пространственная группа (*np. gr.*) $Fd\bar{3}m$, № 227; $a = 8.3558 \text{ \AA}$) используется в качестве анодного материала с низким энергопотреблением (1.5 В) в LIB. В этой кубической структуре LTO атомы лития расположены как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях [8]. Как ионная, так и электронная проводимость LTO мала ($\sigma_{dc} \approx 3 \times 10^{-10} \text{ См см}^{-1}$ при 300 К, $\sigma_{elec} \approx 1 \times 10^{-12} - 10^{-13} \text{ См см}^{-1}$ при 300 К). Поэтому зонная структура LTO модифицируется, например, за счет М-легирования [1]. Целью данной работы является *ab initio* моделирование влияния $M = \text{Zr}$ или Nb -легирования на электронные свойства $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с моноклинной структурой (m-LTO–M). Ниже мы рассмотрим свойства частичного замещения лития в модификации m-LTO атомами $\text{Zr} \rightarrow (\text{Li})$ или $\text{Nb} \rightarrow (\text{Li})$.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Ab initio расчеты свойств суперъячеек на основе моноклинной модификации m-LTO–M ($M = \text{Zr}, \text{Nb}$) проводились на основе теории функционала плотности (DFT) [9–11]. Наличие М-легирующих компонентов в решетке m-LTO приводит к спин-орбитальной связи (SOC) в электронной структуре m-LTO–M.

Принято, что в приближении локальной плотности (LDA) функционал зависит только от плотности в координате, где он вычисляется:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int E_{XC}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (1)$$

Функционал LSDA является обобщением LDA, включая спин электрона $E_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int E_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2)$$

В расчетах к полной энергии LSDA добавляются различные члены для учета эффектов кулоновских корреляций. Например, учитываются вклады, подобные локальной силе отталкивания LSDA + U.

В расчетах DFT LSDA в качестве валентных состояний электронов использовались базовые конфигурации составляющих компонентов m-LTO $M = \text{Zr}, \text{Nb}$: $\text{Li} - 1s^2 2s^1$; $\text{O} - 1s^2 2s^2 2p^4$; $\text{Ti} - [\text{Ar}] 3d^2 4s^2$; $\text{Zr} - [\text{Kr}] 4d^2 5s^2$; $\text{Nb} - [\text{Kr}] 4d^4 5s^1$.

Частичное замещение лития в кубической решетке $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 1, а) легирующими атомами металла может привести к спин-орбитальному взаимодействию (SOC). Это явление имеет место

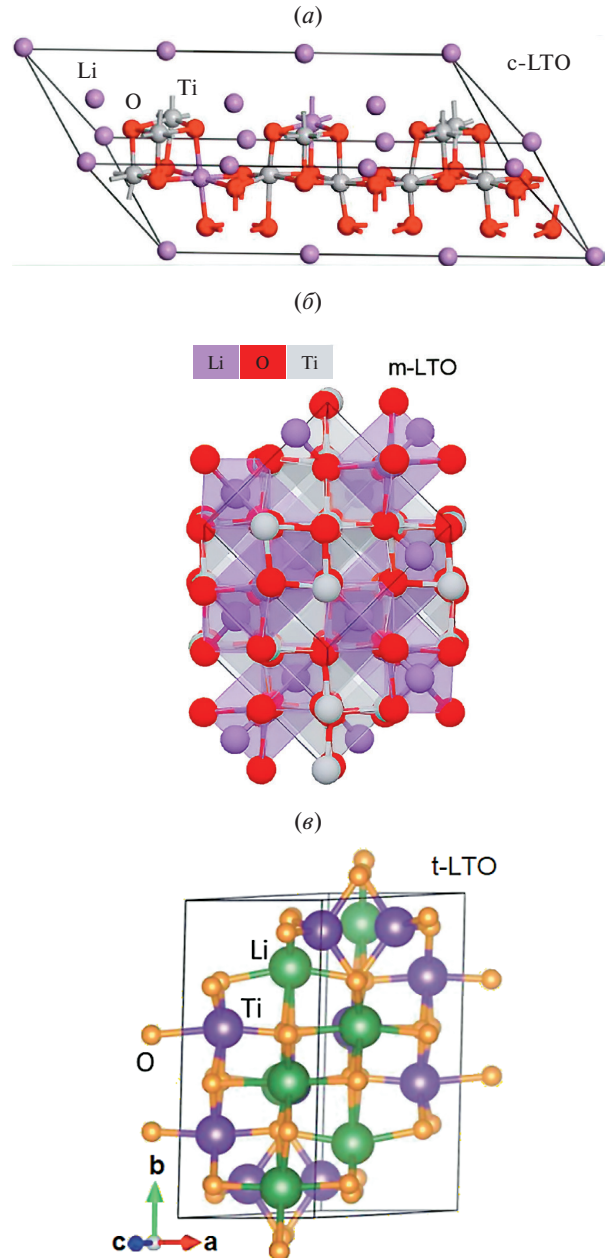


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO): а — кубическая модификация шпинели c-LTO; б — моноклинная модификация m-LTO; в — триклинная модификация t-LTO.

в моноклинной m-LTO–M (рис. 1, б) и триклинной t-LTO–M (рис. 1, в) модификациях.

Расчеты DFT проводились на примитивных и конвекционных суперъячейках m-LTO–M с использованием псевдопотенциалов, включающих SOC. Для базиса плоских волн порог кинетической энергии составлял 150 Ry. Выборка k -точечной сетки Монкхорста–Пака была установлена на $2 \times 2 \times 2$ точки для зоны Бриллюэна. Ширина запрещенной зоны (E_g) кристаллов на основе m-LTO рассчитана с учетом SOC. В расчетах порог

сходимости межатомных сил составил 10^{-4} эВ/Å. Параметры элементарной ячейки m-LTO-M и положения атомов в решетке были релаксированы и оптимизированы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Система Li–Ti–O

Фазовая диаграмма системы Li_2O – TiO_2 ранее изучалась разными авторами. В ней образуются четыре тройных соединения Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [12]. На рис. 2, а представлена уточненная нами фазовая диаграмма Li_2O – TiO_2 . На рис. 2, б показано изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Li–Ti–O при 298 К, построенной нами. Диаграммы T – x граничных систем Li–O [13], O–Ti [14], Li–Ti [15] были использованы в качестве исходных данных. Из этих тройных оксидов (A, B, C, D) в качестве анодного материала в настоящее время используется состав $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (см. рис. 2, б).

Методами термодинамики [16] и DFT исследованы энергетические характеристики промежуточных тройных фаз в системе Li–Ti–O. Определены коноды внутри концентрационного треугольника Li–Ti–O в твердом состоянии. Коноды системы Li–Ti–O определены с учетом энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}$) бинарных и тройных оксидов. Значения $\Delta_f H_{298}$ тройных соединений рассчитаны методом DFT LDA с учетом эталонных значений $\Delta_f H_{298}$ бинарных оксидов. Для бинарных оксидов титана и лития, в частности, использовались стандартные значения $\Delta_f H_{298}$ (298) (кДж/моль): -1518 (Ti_2O_3), -943 (TiO_2), -68 (LiO), -598 (Li_2O). Рассчитанные энергии образования Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ отрицательны, т.е. эти соединения энергетически стабильны и могут быть синтезированы.

3.1.1. Учет спин-орбитального взаимодействия

Метод DFT учитывает обменно-корреляционные взаимодействия и рассчитывает свойства систем на основе их электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Величина $\rho(\mathbf{r})$ в основном состоянии электронной системы определяет потенциал $V(\mathbf{r})$ внешнего поля. В DFT принято, что $\rho(\mathbf{r})$ определяет количество электронов, свойства и энергии основного и возбужденного состояний. Полная энергия системы имеет вид функционала плотности:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3)$$

где $V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ — энергия взаимодействия с внешним полем; $T[\rho(\mathbf{r})]$ — функционал кинетической энергии; $V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$ — функционал энергии электрон-электронного взаимодействия.

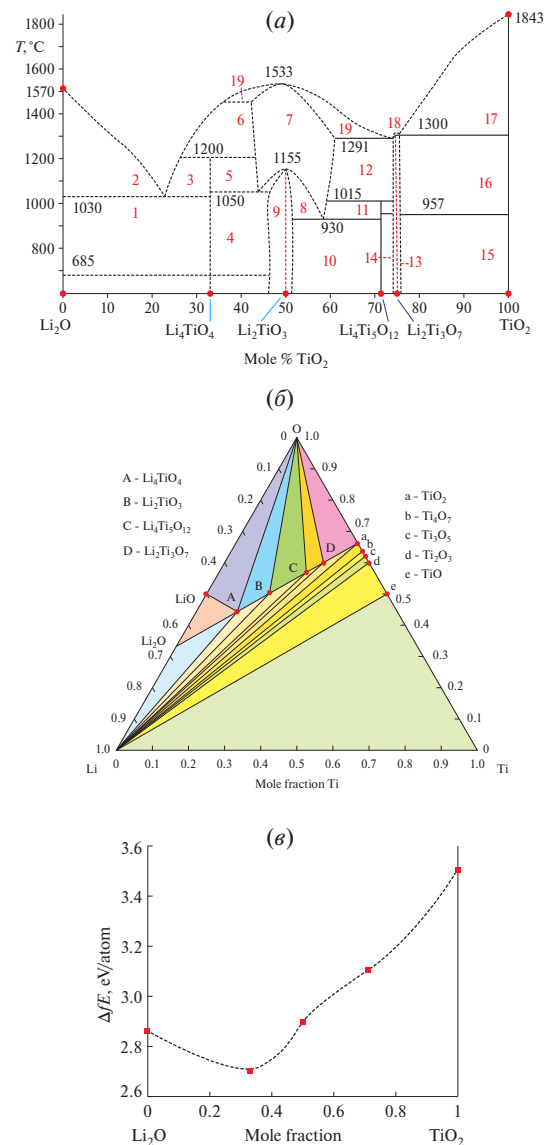


Рис. 2. Уточненная нами фазовая диаграмма (а) системы Li_2O – TiO_2 ; 1 — Li_2O + Li_4TiO_4 ; 2 — Li_2O + L (жидкость); 3 — L + Li_4TiO_4 ; 4 — Li_4TiO_4 + β - Li_2TiO_3 (ss), где ss — твердые растворы; 5 — Li_4TiO_4 + γ - Li_2TiO_3 (ss); 6 — L + γ - Li_2TiO_3 (ss); 7 — γ - Li_2TiO_3 (ss); 8 — γ - Li_2TiO_3 (ss) + β - Li_2TiO_3 ; 9 — β - Li_2TiO_3 (ss); 10 — β - Li_2TiO_3 (ss) + $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO); 11 — γ - Li_2TiO_3 (ss) + (LTO); 12 — γ - Li_2TiO_3 (ss) + $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; 13 — $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; 14 — β - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ss) + LTO; 15 — β - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ss) + TiO_2 ; 16 — γ - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ss) + TiO_2 ; 17 — L + TiO_2 ; 18 — γ - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ss) + L; 19 — γ - Li_2TiO_3 (ss) + L; предварительно построенное нами изотермическое сечение (б) системы Li–Ti–O при 298 К; концентрационная зависимость энергии образования тройных соединений (в) в системе Li_2O – TiO_2 . Рассчитанные значения $\Delta_f E$ для фаз Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ лежат на выпуклой оболочке и термодинамически устойчивы.

Плотность основного состояния $\rho_0(\mathbf{r})$ при заданной энергии $V(\mathbf{r})$ позволяет минимизировать функционал полной энергии $E[\rho(\mathbf{r})]$. Для точных расчетов функционала $E[\rho(\mathbf{r})]$ необходимо также знать сумму $T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$. Таким образом, минимизация $E[\rho(\mathbf{r})]$ позволяет рассчитать энергию основного состояния системы и плотность взаимодействующих электронов.

Для учета гипотетической системы невзаимодействующих электронов с одинаковой плотностью $\rho(\mathbf{r})$ принята следующая замена:

$$T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] \equiv T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho]; \quad (4)$$

$$J[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d(\mathbf{r}_1)d(\mathbf{r}_2), \quad (5)$$

где $E_{\text{XC}}[\rho] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho]$ — обменно-корреляционный функционал.

С учетом сказанного выше функционал полной энергии определяется уравнением

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d(\mathbf{r}_1)d(\mathbf{r}_2) + T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (6)$$

Условная минимизация функционала $E[\rho(\mathbf{r})]$ решается методом множителей Лагранжа при сохранении числа частиц в системе. Согласование взаимодействующих и невзаимодействующих электронов системы уравнением Эйлера приводит к уравнению определения потенциала $V_s(\mathbf{r})$:

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (7)$$

Таким образом, энергия системы взаимодействующих электронов определяется уравнением

$$E[\rho(\mathbf{r})] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - J[\rho(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (8)$$

где N — общее количество электронов. Вид функционала $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ определяется различными приближенными выражениями. В случае медленно меняющейся электронной плотности часто используют приближение локальной плотности (LDA).

В DFT LSDA обменно-корреляционная энергия зависит от двух спиновых плотностей: $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$. Поэтому обменно-корреляционный потенциал различен для электронов с проекциями спина вверх и вниз: $V_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\rho_{\sigma}}(\rho\varepsilon_{\text{XC}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}))$. Тогда потенциал спин-поляризации

$$V_{\uparrow} - V_{\downarrow} = \frac{\delta E^{\text{LSDA}}}{\delta \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})} - \frac{\delta E^{\text{LSDA}}}{\delta \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})}. \quad (9)$$

Для учета эффектов спин-орбитального взаимодействия и их влияния на энергетическую структуру $m\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-M}$ ($M = \text{Zr}, \text{Nb}$) был использован метод DFT LSDA. Эти легирующие d -элементы с наивысшей энергией в химических соединениях проявляют переменные степени окисления: Zr (2, 3, 4) и Nb (2, 3, 4, 5). Принято считать, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к сдвигам атомных энергетических уровней электрона за счет электромагнитного взаимодействия между магнитным диполем электрона, его орбитальным движением и электростатическим полем положительно заряженного ядра.

3.1.2. DFT-расчет энергии образования

В общем случае энергия образования соединения определяется выражением

$$\Delta_f E \approx \Delta_f H = E_{\text{tot}} - \sum_i \mu_i x_i, \quad (10)$$

где E_{tot} — полная энергия соединения по DFT; μ_i — химический потенциал элемента i ; x_i — количество элемента i в соединении.

Принято, что при $T = 0$ К химический потенциал каждого типа элемента соответствует полной энергии DFT основного состояния этого элемента. Согласно вышеизложенному энергия образования тройных соединений, например, определялась как

$$\Delta_f E(\text{LTO}) = E(\text{LTO}) - \frac{1}{3}(\mu_{\text{L}} + \mu_{\text{T}} + \mu_{\text{O}}), \quad (11)$$

где $E(\text{LTO})$ — полная энергия, приходящаяся на атом соединения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; μ_i — эталонный химический потенциал элемента i , выбранный в соответствии с OQMD (Open Quantum Materials Database). Рассчитанные энергии образования Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ отрицательны (рис. 2, *а*). Это показывает, что данные структуры энергетически стабильны и их легко получить экспериментально. DFT-рассчитанные значения $\Delta_f E$ бинарных и тройных соединений системы $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ имеют следующие значения: Li_2O (−2.85 эВ), TiO_2 (−3.52 эВ), Li_4TiO_4 (−2.71 эВ), Li_2TiO_3 (−2.98 эВ), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (−3.21 эВ).

Рассчитанное отрицательное значение $\Delta_f E$ тройных соединений системы $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ свидетельствует о том, что при нулевой температуре тройные соединения более стабильны, чем входящие в их состав бинарные компоненты Li_2O и TiO_2 .

Из изотермического разреза тройной системы Li-Ti-O видно, что в бинарной системе Ti-O между соединениями TiO_2 ($T_m = 1869^\circ\text{C}$) и Ti_4O_7 ($T_m = 1667^\circ\text{C}$) в интервале концентраций $a-b$ образуются семь бинарных фаз: $\text{Ti}_{20}\text{O}_{39}$ ($T_m = 1757^\circ\text{C}$), $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ ($T_m = 1698^\circ\text{C}$), Ti_9O_{17} , Ti_8O_{15} , Ti_7O_{13} , Ti_6O_{11} , Ti_5O_9 ($T_m = 1675^\circ\text{C}$). Из тройных оксидов системы Li-Ti-O (см. рис. 2, *б*) в качестве анодного материала используется состав $c\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

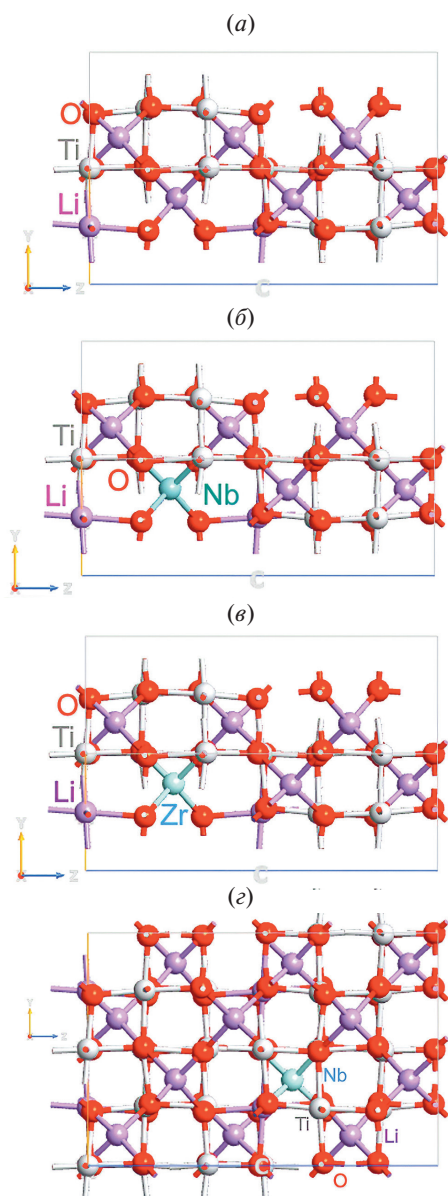


Рис. 3. Атомная структура с моноклинной структурой m-LTO-M: а — суперъячейка m-LTO; б — суперъячейка m-LTO-Zr; в — суперъячейка m-LTO-Nb; г — конвекционная суперъячейка m-LT-Nb.

Соединение $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ — моноклинная модификация, которую мы рассмотрим ниже, плавится incongruently при $T_m = 1015^\circ\text{C}$. Фаза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ имеет несколько модификаций, в частности кубическую ($a = 8.35\text{--}5.41 \text{ \AA}$) [1–6] и моноклинную структуру [17]. Температура фазового перехода от кубической структуры к моноклинной на T - x диаграмме $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ не обнаружена.

Электронные свойства материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с моноклинной структурой m-LTO (пр. гр. $C2/c$, № 15; $a = 8.35 \text{ \AA}$, $b = 8.32 \text{ \AA}$,

$c = 13.17 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 107.94^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 871.06 \text{ \AA}^3$) изучены слабо.

Легирование Zr соединения LTO с кубической структурой в позиции Ti показывает, что электрохимические характеристики $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ улучшаются [18]. Восстановление соединения LTO ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) также осуществлялось легированием Nb. Это увеличивает перенос заряда в $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$, что, в свою очередь, улучшает производительность LIB.

Для соединения LTO с моноклинной структурой (m-LTO) такие данные отсутствуют. Геометрическая оптимизация структуры соединения LTO показывает, что m-LTO имеет моноклинную структуру и пространственную группу $C2/c$ с параметрами решетки $a = 8.35 \text{ \AA}$, $b = 8.32 \text{ \AA}$, $c = 13.17 \text{ \AA}$.

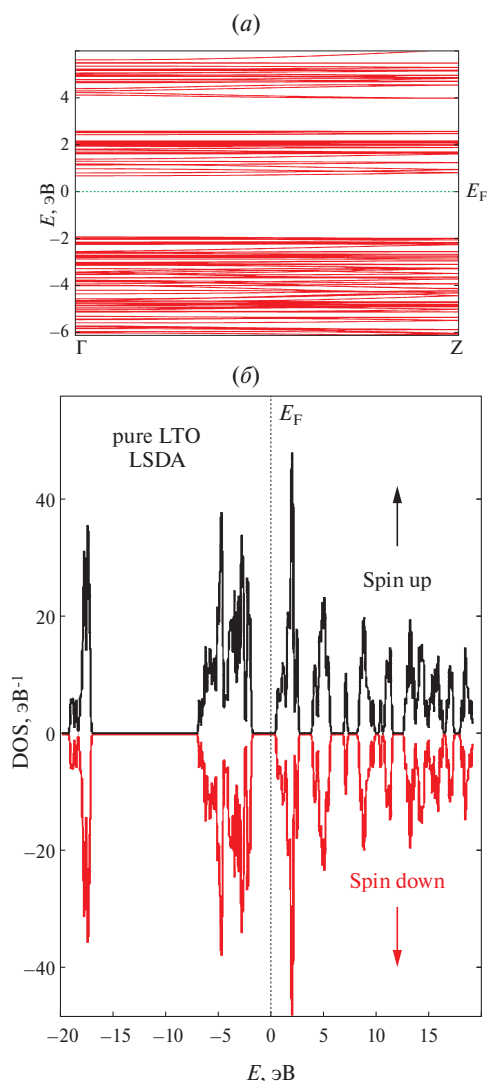


Рис. 4. Зонная структура суперъячейки m-LTO (а); DOS суперъячейки m-LTO (б). Энергия Ферми установлена равной 0 эВ.

3.2. Атомная структура *m*-LTO–M

Влияние легирования Zr или Nb на структуру суперъячейки *m*-LTO исследовано методом DFT LSDA. В качестве примера ниже рассмотрим атомную структуру *m*-LTO–M, где M = Zr или Nb частично замещает литий. На рис. 3 показаны релаксированные атомные структуры *m*-LTO, легированные Zr или Nb.

3.3. Электронная структура *m*-LTO

Недостатком LTO как материала анода в LIB является его высокое сопротивление (10^{-13} См/см). Это приводит к низкой скорости переноса частиц в LIB. Имея это в виду, рассмотрим электронные свойства *m*-LTO. Электронная структура материала связана с его электрическими свойствами. Запрещенная зона — это характеристика материала и мера электропроводности. Зонная структура чистой суперъячейки LTO нами рассчитана с использованием функционала LSDA.

На рис. 4, а, б представлены зонная структура и плотность состояний (DOS) оптимизированных структур *m*-LTO.

С помощью метода DFT LSDA рассчитанная нами зонная структура *m*-LTO показывает ширину запрещенной зоны 2.59 эВ. В зонной структуре суперъячейки *m*-LTO валентная зона состоит в основном из $2p$ -состояний кислорода. А в зоне проводимости преобладают $3d$ -состояния титана. DOS указывает на сильное взаимодействие между атомами (или ионами) октаэдров Ti–O₆ структуры LTO [19, 20]. Из PDOS компонентов *m*-LTO следует, что электронные состояния Ti- $3d$ и O- $2p$ перекрываются.

Таким образом, установлено следующее. Рассчитанная нами ширина запрещенной зоны (E_g , эВ) *m*-LTO (моноклинная модификация; C2/c, № 15) составляет 2.59 эВ в симметричной точке G. Это значение ближе к расчетному значению 2.66 эВ [17], чем к результатам кубических образцов соединения LTO [21–23] (рис. 5, а, б) и триклинной модификации [24, 25] (табл. 1).

Кристалл Li₄Ti₅O₁₂ с кубической структурой является аналогом минерала шпинели MgAl₂O₄ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 8.0898$ Å). В структуре шпинели

ионы кислорода (32e) образуют кубический плотноупакованный (ccp) массив, а междоузлия частично заняты катионами А и В с тетраэдрической (8a, 8b, 48c) и октаэдрической (16c, 16d) координацией соответственно [21].

Атомная проекция DOS двух d -состояний Ti в кубической структуре *c*-LTO по энергии $E(k)$ d -орбиталей суперъячейки $1 \times 1 \times 3$ (рис. 5, б) соответствует d -состояниям Ti в модификации *m*-LTO.

Из рис. 5, б видно, что d -состояния Ti разделены на две молекулярные орбитали: t_{2g} и e_g . Это можно связать с влиянием октаэдрического кристаллического поля в кристалле LTO на d -состояния. В LTO энергия d -орбиталей с низкой энергией соответствует $t_{2g} \sim 2$ эВ, а энергия d -орбиталей с относительно высокой энергией $e_g \sim 4.5$ эВ. Молекулярные орбитали t_{2g} и e_g пусты.

Согласно квантовой химии при $l = 2$ (орбитальное квантовое число) значения m_l (магнитное квантовое число) могут быть $-2, -1, 0, +1, +2$ для пяти d -орбиталей атома (рис. 5, в).

На рис. 5, г приведена схема Ti- $3d$ (t_{2g}) орбиталей атома титана в LTO.

3.4. Электронная структура *m*-LTO–M

Легирование металлами часто увеличивает электронную проводимость LTO. Результаты DFT LSDA расчетов показывают, что зона проводимости *m*-LTO (зона Ti- $3d$) отделена на 2.3 эВ от заполненной зоны O- $2p$. Это указывает на то, что нелегированный *m*-LTO имеет E_g , близкую к изоляторам. В *m*-LTO, легированном M (M = Zr, Nb), энергетические зоны орбиталей Ti- $3d$ близки к таковым у Zr- $4d$ и Nb- $4d$. Поэтому электроны Zr или Nb в анодных материалах LTO при возбуждении, как и полосы Ti- $3d$, могут повысить электронную проводимость.

Валентные электроны легирующих металлов (менее 2 ат. %) в *m*-LTO могут увеличивать проводимость анода. При этом увеличится и концентрация носителей заряда, что улучшит электронную проводимость *m*-LTO–M. Поскольку уровень Ферми в легированном *m*-LTO–M смещается вверх поперек зоны проводимости, материал *m*-LTO–M демонстрирует полуметаллический характер. Легирование *m*-LTO также может увеличить емкость (≥ 200 мА ч/г) анода.

Допинг улучшает стабильность кристаллической структуры и электрохимические характеристики анода *m*-LTO–M. Это связано с меньшим ионным радиусом Zr⁴⁺ или Nb³⁺ (Zr⁴⁺, $r = 0.72$ Å; Nb³⁺, $r = 0.72$ Å) по сравнению с ионом Li⁺ (0.76 Å). Кроме того, легирование Zr⁴⁺ или Nb³⁺ может генерировать кислородные вакансии для поддержания электронного нейтралитета в структуре. В этом случае стабильность LIB во время цикла зарядки/разрядки обычно увеличивается. Электронный

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны (E_g , эВ) и длина связи (Å) атом-атом разных модификаций LTO

Структура LTO	E_g , эВ	Длина связи (Å)
c-LTO	1.7–2.3 [21–23]	1.988–2.479 (Li–O)
t-LTO	2.98–3.02 [24,25]	1.757–2.210 (Ti–O) [24]
m-LTO	2.66 эВ [17]	1.99–2.16 (Li–O)
m-LTO	2.59 эВ	1.85–2.18 (Ti–O)

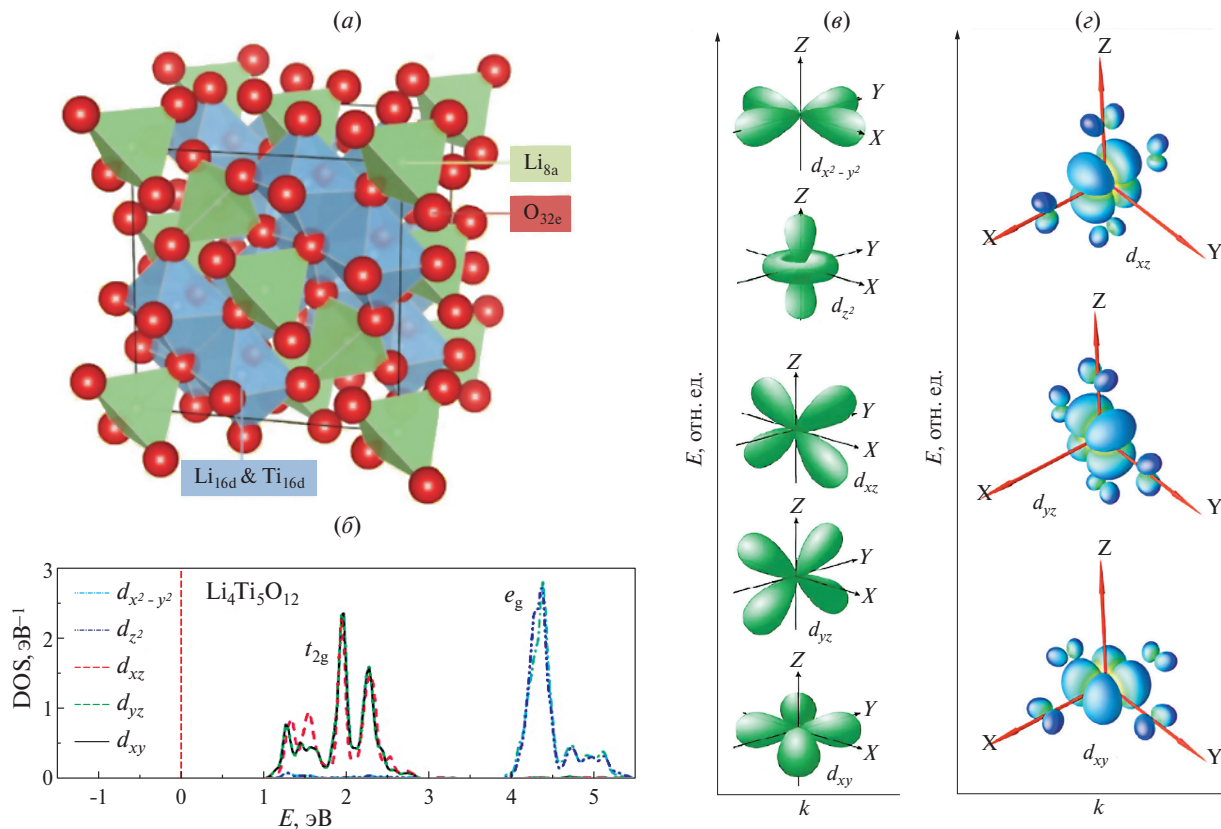


Рис. 5. Элементарная ячейка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с кубической структурой (а), где зеленые тетраэдры и зеленые октаэдры — ионы Li в позиции 8а, синие октаэдры — ионы Li и Ti в позиции 16d, красные сферы — ионы кислорода в позиции 32е [21]; атомная проекция плотности состояний атома Ti в с-LTO (б), рассчитанная с помощью DFT GGA суперъядерки $1 \times 1 \times 3$ [22]; пять d -орбиталей атома (в), имеющих разную трехмерную ориентацию. Орбитали расположены на схеме по мере возрастания их энергии; схема $\text{Ti-}3d(t_{2g})$ орбиталей атома титана в LTO (г). Орбитали расположены на диаграмме по мере увеличения их энергии.

перенос $m\text{-LTO-M}$ также зависит от свойств ионных центров $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$. Следовательно, донорные примеси электронов могут улучшить проводимость. Такое легирование может обеспечить ионы Ti^{4+} с дополнительными электронами. В спектре DOS меняется положение уровня Ферми и новые состояния в запрещенной зоне не образуются.

Электрон-электронное взаимодействие приводит к сужению запрещенной зоны $m\text{-LTO-M}$. Вклад в обменную энергию также может вносить поляризация $4d$ -орбиталей $M = \text{Zr, Nb}$ в соединении $m\text{-LTO-M}$. Расчеты DFT LSDA показывают, что после частичного (менее 2 ат. %) M -легирования уровень Ферми суперъядерки $2 \times 2 \times 2$ и обычной суперъядерки $m\text{-LTO-M}$ смещается в зону проводимости. В обеих структурах $m\text{-LTO-Zr (Nb)}$ “хвост” зоны проводимости перемещается ниже уровня Ферми и частично заполняется электронами (рис. 6).

M -легирование LTO может привести к появлению упорядочения в материалах $m\text{-LTO-Zr (Nb)}$, которое проявляется в изменении свойств. Уровень Ферми в зонной структуре смещается вверх в зону проводимости. Следовательно, $m\text{-LTO-Zr}$

(Nb) проявляет полуметаллические свойства. По сравнению с чистым $m\text{-LTO}$ зонные структуры $m\text{-LTO-Zr (Nb)}$ становятся более компактными. Кратчайшее расстояние между частицами в Ti-O_6 несколько уменьшается. При этом орбитали $\text{Ti-}3d$ и $M\text{-}4d$ могут быть заполнены и поляризованы s - и p -орбиталями с неспаренным электроном. В результате орбитальной поляризации может возникнуть дисбаланс спиновой плотности на ядре, что приводит к изотропному расщеплению. Это показывает, что M -легирование изменяет взаимодействие между атомами в системе $m\text{-LTO-Zr (Nb)}$. Влияние легирования Zr или Nb на зонную проводимость $m\text{-LTO-Zr (Nb)}$ подтверждается также спектрами DOS и PDOS компонентов суперъядерки (рис. 7). В частности, это наблюдается при частичном замещении лития ($\text{Li}^+, r = 0.76 \text{ \AA}$) в $m\text{-LTO}$ легирующими атомами Zr или Nb ($\text{Zr}^{4+}, r = 0.72 \text{ \AA}$; $\text{Nb}^{3+}, r = 0.72 \text{ \AA}$). Легирование $m\text{-LTO}$ приводит к сужению запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости (табл. 2), что важно для улучшения электрических характеристик материалов.

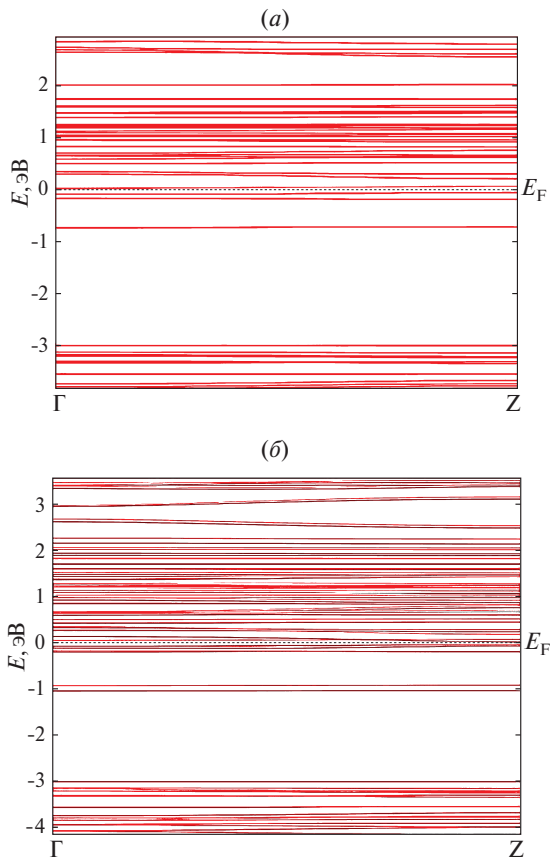


Рис. 6. Зонные структуры $2 \times 2 \times 2$ легированных суперъчеек m-LTO—Zr (Nb) с моноклинной структурой, рассчитанные методом DFT LSDA: *a* — суперъчейка m-LTO—Zr; *б* — суперъчейка m-LTO—Nb. Энергия Ферми установлена равной 0 эВ по шкале энергий.

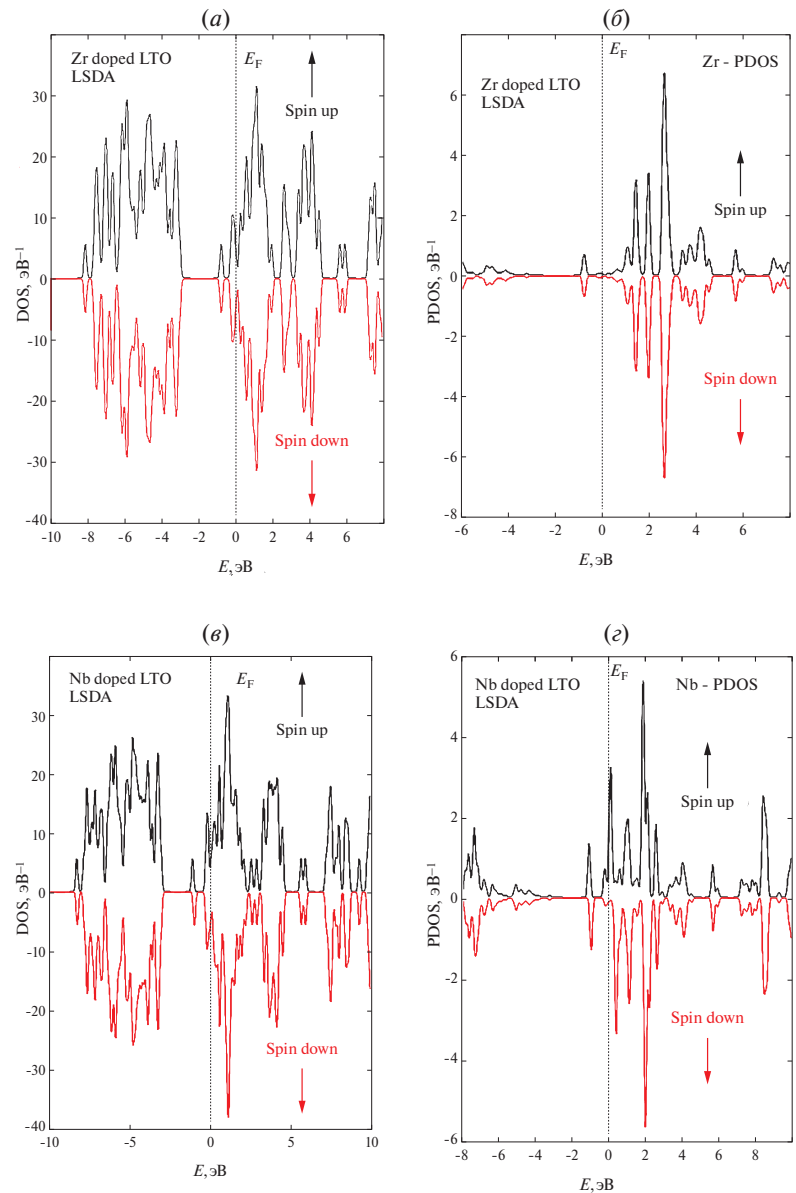


Рис. 7. Полная и парциальная плотности электронных состояний (DOS и PDOS) суперъчеек $2 \times 2 \times 2$ на основе m-LTO с моноклинной структурой, легированных Zr (или Nb): *a* — DOS суперъчейки m-LTO, легированной Zr; *б* — PDOS суперъчейки m-LTO, легированной Zr (Zr — PDOS); *в* — DOS суперъчейки m-LTO, легированной Nb; *г* — PDOS суперъчейки m-LTO, легированной Nb (Nb — PDOS). Энергия Ферми равна 0 эВ по шкале энергий.

Из характеристик орбиталей известно, что наибольшее число электронов на d -орбиталях может составлять 10. Следовательно, М-легирование может изменить концентрацию электронов между разнородными атомами Ti — [Ar] $3d^2 4s^2$, Zr — [Kr] $4d^2 5s^2$, Nb — [Kr] $4d^4 5s^1$, в частности за счет поляризации связей в соединении m-LTO. При этом изменяются плотность электронных состояний и концентрация носителей заряда в структуре.

Энергия ионизации атомов, как известно, возрастает с увеличением заряда ядра и уменьшением атомного радиуса. Начальные потенциалы ионизации компонентов соединения m- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляют: Li — $2s$ -состояние (5.5 эВ); O — $2s$ -состояние (29.2 эВ), $2p$ -состояние (14.2 эВ); Ti — $3d$ -состояние (8.6 эВ), $4s$ -состояние (0.2 эВ); Zr — $4d$ -состояние (7.5 эВ), $5s$ -состояние (5.9 эВ); Nb — $4d$ -состояние (6.1 эВ), $5s$ -состояние (5.5 эВ) [26, 27]. При легировании кристалла m-LTO—М (М = Zr, Nb) поляризуемость и прочность химических связей

изменяются в зависимости от энергии ионизации атомов легирующей примеси.

Таким образом, в присутствии легирующих атомов (при возбуждении атомов) в ходе их сближения с атомами других компонентов m-LTO–M изменяются волновые функции всех валентных электронов. Возникают новые волновые функции (или гибридизация атомных орбит). Благодаря этому электроны молекулы m-LTO–M распределяются по новым молекулярным орбиталям (МО). В этом случае каждая МО будет характеризоваться соответствующим набором квантовых чисел, отличающихся от МО нелегированной молекулы m-LTO. Атомы могут соединяться путем перекрытия орбиталей разных типов, которые по-разному ориентированы друг относительно друга.

При М-легировании может измениться степень окисления атомов молекулы m-LTO–М. Например, легирующие металлы Zr и Nb могут иметь несколько степеней окисления: Zr — +1, +2, +3, +4, –1; Nb — +2, +3, +4, +5, –2, –1. При этом изменяется степень переноса электронов и условных атомных зарядов в молекуле m-LTO–М. В молекуле m-LTO–М легирующие атомы М могут присоединять электроны и восстанавливаться до нейтрального атома. Кроме того, атомы примеси могут отдавать электроны отрицательному иону кислорода в октаэдре Ti–O₆, чтобы окислить ионы кислорода до нейтрального атома. Кислородные вакансии, образовавшиеся в разных кристаллических модификациях одного и того же соединения, имеют одинаковые особенности электронного строения. Поэтому изменение энергии образования химических связей в октаэдре Ti–O₆ может привести к ограниченным смещениям связанных зарядов. Происходит поляризация связи, что снижает E_g в зонной структуре m-LTO–М. Уменьшение значения E_g m-LTO–М по сравнению с m-LTO косвенно указывает на изменение концентрации свободных носителей тока в m-LTO–М.

ВЫВОДЫ

С учетом экспериментальных данных мы уточнили фазовую диаграмму T – x системы Li₂O–TiO₂ и построили изотермическое сечение системы Li–Ti–O при 298 К. На основании эталонных химических потенциалов элементов системы Li₂O–TiO₂ DFT LSDA рассчитаны энергии образования ($\Delta_f E$) стабильных бинарных и тройных соединений: Li₂O (–2.85 эВ), TiO₂ (–3.52 эВ), Li₄TiO₄ (–2.71 эВ), Li₂TiO₃ (–2.98 эВ), Li₄Ti₅O₁₂ (–3.21 эВ). На графике $\Delta_f E$ – x в системе Li₂O–TiO₂ соединение Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) термодинамически более стабильно. Значения $\Delta_f E$ соединений системы Li₂O–TiO₂ лежат на зависимости $\Delta_f E$ – x в виде выпуклой оболочки.

Сравнение полных (DOS) и частичных спектров электронных состояний (PDOS) m-LTO–Zr и m-LTO–Nb, полученных при моделировании суперъячеек $2 \times 2 \times 2$, показывает, что в обоих соединениях с моноклинной структурой, содержащих от 1 до 2 ат.% М (Zr, Nb), электронные спектры атомов характеризуются сужением запрещенной зоны.

При частичном М-легировании электронная структура соединений m-LTO–М (М = Zr или Nb) остается стабильной, “хвост” зоны проводимости перемещается ниже уровня Ферми и частично заполняется. В модифицированной зонной структуре соединений m-LTO–М уровни Ферми смещаются вверх в зону проводимости, что указывает на проводимость n -типа.

Вклад орбиталей М = Zr-4d и Nb-4d в обменную энергию соединений m-LTO–М подтверждается изменением PDOS и DOS системы. Таким образом, М-легирование заметно сужает запрещенную зону m-LTO–М: E_g уменьшается от 2.59 (чистый m-LTO) до 0.11 эВ (для m-LTO–Zr), 0.15 (для m-LTO–Nb; спин вниз) и 0.22 эВ (для m-LTO–Nb; спин вверх) соответственно.

Такая же картина уменьшения E_g наблюдается в наших расчетах DFT LSDA для традиционных структур. По сравнению с чистым m-LTO М-легированные соединения имеют следующие значения: 0.19 эВ (m-LTO–Zr) и 0.21 эВ (m-LTO–Nb) соответственно. Таким образом, легирование моноклинной структуры суперъячеек m-LTO–М может повысить электронную и литий-ионную проводимость, что важно для анодных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Р.Ю. Алиярову за полезные обсуждения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az_a 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries // Chemical Reviews. 2013. V. 113. No. 7. P. 5364–5457.
<https://doi.org/10.1021/cr3001884>

2. Tanaka S., Kitta M., Tamura T., Maeda Y., Akita T., Kohyama M. Atomic and electronic structures of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (001) interfaces by first-principles calculations // *J Mater Sci*. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8102-x>
3. Ikezawa A., Fukunishi G., Okajima T., Kitamura F., Suzuki K., Hirayama M., Kanno R., Arai H. Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based Reference Electrode for the Electrochemical Analysis of Allsolid-state Lithium-ion Batteries // *Electrochemistry Communications*. 2020. V. 116. P. 106743. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106743>
4. Ziebarth B., Klinsmann M., Eckl T., Elsässer C. Lithium diffusion in the spinel phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and in the rocksalt phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ of lithium titanate from first principles // *Physical Review B*. 2014. V. 89. No. 17. P. 174301–7. <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.174301>
5. Xu G., Han P., Dong S., Liu H., Cui G., Chen L. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based energy conversion and storage systems: status and prospects // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. S0010854517301121. P. 1–158. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.05.006>
6. Zhang H., Yang Y., Xu H., Wang L., LX., He X. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries // *InfoMat*. 2022. 4: e12228. P. 1–29. <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>
7. Asadov M.M., Mammadova S.O., Huseynova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Simulation of the Adsorption and Diffusion of Lithium Atoms on Defective Graphene for a Li-Ion Battery // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52. No. 3. P. 167–185. <https://doi.org/10.1134/S1063739723700336>
8. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // *Materials Science and Engineering R*. 2015. V. 98. P. 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
9. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Ab initio calculation of the band structure and properties of modifications of the Ti_3Sb compound doped with lithium // *Physics of the Solid State*. 2022. V. 64. No. 11. P. 1594–1609. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54179.395>
10. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modeling of Gold Adsorption by the Surface of Defect Graphene // *Russian Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 6. P. 413–425. <https://doi.org/10.1134/S1063739722700159>
11. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modeling structural and energy characteristics of atoms in a GaS2D-crystal with point defects // *Physics of the Solid State*. 2022. V. 64. No. 1. P. 44–57. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.01.52487.182>
12. Kleykamp H. Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li_2TiO_3 // *Fusion Engineering and Design*. 2002. V. 61–62. P. 361–366. [https://doi.org/10.1016/s0920-3796\(02\)00120-5](https://doi.org/10.1016/s0920-3796(02)00120-5)
13. Okamoto H. Li–O (Lithium–Oxygen) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2013. V. 34. No. 2. P. 169. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0182-1>
14. Okamoto H. O–Ti (Oxygen–Titanium) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2011. V. 32. No. 5. P. 473–474. <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
15. Bale C.W. The Li–Ti (Lithium–Titanium system). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989. V. 10. No. 2. P. 135–138. <https://doi.org/10.1007/bf02881424>
16. Asadov M.M., Kuli-zade E.S. Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the $\text{Li}_2\text{O}–\text{Y}_2\text{O}_3–\text{B}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. JALCOM (IF 4.650) Pub Date: 2020–05–23. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>
17. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-685194>: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Monoclinic, C2/c, 15).
18. Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 487. No. 1–2. P. L12–L17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.176>
19. Kim S.-K., Kwon E.-S., Kim T.-H., Moon J., Kim J. Effects of atmospheric Ti (III) reduction on Nb_2O_5 -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium ion batteries. *Ceramics International*. 2014. V. 40. No. 6. P. 8869–8874. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.132>
20. Wang L., Zhang Y.M., Guo H.Y., Li J., Stach E.A., Tong X., Takeuchi E.S., Takeuchi K.J., Liu P., Marschilok A.C., Wong S.S. Structural and Electrochemical Characteristics of Ca-Doped “Flowerlike” $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Motifs as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Chem Mater*. 2018. V. 30. No. 3. P. 671–684.
21. Tsai P., Hsu W.-D., Lin S. Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of Defect Spinel for Li Ion Batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. V. 161. No. 3. A439–A444. <https://doi.org/10.1149/2.095403jes>
22. Ouyang C.Y., Zhong Z.Y., Lei M.S. Ab initio studies of structural and electronic properties of spinel // *Electrochemistry Communication*. 2007. V. 9. No. 5. P. 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.013>
23. Ding Z., Zhao L., Suo L., Jiao Y., Meng S., Hu Y.-S., Wang Z., Chen L. Towards understanding the effects of carbon and nitrogen-doped carbon coating on the electrochemical performance of in lithium ion batteries: a combined experimental and theoretical study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 13. No. 33. P. 15127–15133. <https://doi.org/10.1039/C1CP21513B>
24. Nguyen T.D.H., Pham H.D., Lin S.-Y., Lin M.-F. Featured properties of Li^+ -based battery anode: // *RSC Advances*. 2020. V. 10. No. 24. P. 14071–14079. <https://doi.org/10.1039/D0RA00818D>
25. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-772925>: (Triclinic, P-1, 2) (materialsproject.org).
26. Yeh J.-J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. 1985. V. 32. No. 1. P. 1–155. [https://doi.org/10.1016/0092-640x\(85\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0092-640x(85)90016-6)
27. Yeh J.-J. Atomic Calculation of Photoionization Crosssection and Asymmetry Parameters. Gordon and Breach. New Jersey, 1993.

MODELING OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF M-DOPED SUPERCCELLS (M = Zr, Nb) WITH A MONOCLINIC STRUCTURE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

© 2024 M. M. Asadov^{a, b, *}, S. O. Mammadova^{c, d}, S. N. Mustafaeva^c,
S. S. Huseynova^{c, d}, V. F. Lukichev^{e, **}

^aNagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^bScientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Azerbaijan

^cInstitute of Physics, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

^dKhazar University, Baku, Azerbaijan

^eValiev Physics and Technology Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: mirasadov@gmail.com

**e-mail: lukichev@ftian.ru

The T – x phase diagram of the quasi-binary system Li_2O – TiO_2 was refined and the isothermal cross section of the ternary Li – Ti – O system at 298 K was constructed. The equilibrium phase regions of Li – Ti – O in the solid state are determined with the participation of boundary binary oxides and four intermediate ternary compounds Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Using the density functional theory (DFT LSDA) method, the formation energies ($\Delta_f E$) of the indicated ternary compounds of the Li_2O – TiO_2 system were calculated and the dependence of $\Delta_f E$ on the composition was plotted.

Ab initio modeling of supercells based on M-doped (M=Zr, Nb) anode material based on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) compound with a monoclinic structure (m) was carried out. It has been shown that partial substitution of cations and oxygen in the m-LTO–M structure increases the efficiency of a lithium-ion battery (LIB) both by stabilizing the structure and by increasing the diffusion rate of Li^+ . Due to the contribution of d-orbitals (Zr^{4+} -4d, Nb^{3+} -4d orbitals) to the exchange energy, partial polarization of electronic states occurs and the electronic conductivity of m-LTO–M increases. The formation of oxygen vacancies in the m-LTO–M crystal lattice, as in binary oxides, can create donor levels and improve the transport of Li^+ and electrons.

M-doping of the m-LTO structure by replacing cations, in particular lithium, with Zr or Nb atoms noticeably reduces the band gap (E_g) of m-LTO–M supercells. In this case, in the m-LTO–M band structure, the Fermi level shifts to the conduction band and the band gap narrows. Decreasing the E_g value increases the electronic and lithium-ion conductivity of m-LTO–M supercells.

Keywords: DFT LSDA modeling, supercell, anode material, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), monoclinic structure, doping, Zr^{4+} -4d, Nb^{3+} -4d orbitals, band structure, electronic properties

REFERENCES

1. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal Oxides and Oxyalts as Anode Materials for Li Ion Batteries // *Chemical Reviews* 2013. V. 113. No. 7. P. 5364–5457. <https://doi.org/10.1021/cr3001884>
2. Tanaka S., Kitta M., Tamura T., Maeda Y., Akita T., Kohyama M. Atomic and electronic structures of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (001) interfaces by first-principles calculations // *J Mater Sci*. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8102-x>
3. Ikezawa A., Fukunishi G., Okajima T., Kitamura F., Suzuki K., Hirayama M., Kanno R., Arai H. Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based Reference Electrode for the Electrochemical Analysis of Allsolid-state Lithium-ion Batteries // *Electrochemistry Communications*. 2020. V. 116. P. 106743. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106743>
4. Ziebarth B., Klinsmann M., Eckl T., Elsässer C. Lithium diffusion in the spinel phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and in the rocksalt phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ of lithium titanate from first principles // *Physical Review B*. 2014. V. 89. No. 17. P. 174301–7. <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.174301>
5. Xu G., Han P., Dong S., Liu H., Cui G., Chen L. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based energy conversion and storage systems: status and prospects // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. S0010854517301121. P. 1–158. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.05.0066>
6. Zhang H., Yang Y., Xu H., Wang L., LX., He X. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries // *InfoMat*. 2022. 4: e12228. P. 1–29. <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>
7. Asadov M.M., Mammadova S.O., Huseynova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Simulation of the Adsorption and Diffusion of Lithium Atoms on Defective Graphene for a Li-Ion Battery // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52. No. 3. P. 167–185. <https://doi.org/10.1134/S1063739723700336>

8. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // *Materials Science and Engineering R*. 2015. V. 98. P. 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
9. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Ab initio calculation of the band structure and properties of modifications of the Ti_3Sb compound doped with lithium // *Physics of the Solid State*. 2022. V. 64. No. 11. P. 1594–1609. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54179.395>
10. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modeling of Gold Adsorption by the Surface of Defect Graphene // *Russian Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 6. P. 413–425. <https://doi.org/10.1134/S1063739722700159>
11. Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modeling structural and energy characteristics of atoms in a GaS2D-crystal with point defects // *Physics of the Solid State*. 2022. V. 64. No. 1. P. 44–57. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.01.52487.182>
12. Kleykamp H. Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li_2TiO_3 // *Fusion Engineering and Design*. 2002. V. 61–62. P. 361–366. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(02\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(02)00120-5)
13. Okamoto H. Li–O (Lithium–Oxygen) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2013. V. 34. No. 2. P. 169. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0182-1>
14. Okamoto H. O–Ti (Oxygen–Titanium) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2011. V. 32. No. 5. P. 473–474. <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
15. Bale C.W. The Li–Ti (Lithium–Titanium system). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989. V. 10. No. 2. P. 135–138. <https://doi.org/10.1007/bf02881424>
16. Asadov M.M., Kuli-zade E.S. Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the $\text{Li}_2\text{O}–\text{Y}_2\text{O}_3–\text{B}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. JALCOM (IF 4.650) Pub Date: 2020–05–23. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>
17. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-685194>. mp-685194: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Monoclinic, C2/c, 15).
18. Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 487. No. 1–2. P. L12–L17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.176>
19. Kim S.-K., Kwon E.-S., Kim T.-H., Moon J., Kim J. Effects of atmospheric Ti (III) reduction on Nb_2O_5 -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium ion batteries. *Ceramics International*. 2014. V. 40. No. 6. P. 8869–8874. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.132>
20. Wang L., Zhang Y. M., Guo H. Y., Li J., Stach E. A., Tong X., Takeuchi E. S., Takeuchi K. J., Liu P., Marschilok A. C., Wong S. S. Structural and Electrochemical Characteristics of Ca-Doped “Flowerlike” $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Motifs as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Chem Mater*. 2018. V. 30. No. 3. P. 671–684.21.
21. Tsai P., Hsu W.-D., Lin S. Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of Defect Spinel for Li Ion Batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. V. 161. No. 3. A439–A444. <https://doi.org/10.1149/2.095403jes>
22. Ouyang C. Y., Zhong Z. Y., Lei M. S. Ab initio studies of structural and electronic properties of spinel // *Electrochemistry Communication*. 2007. V. 9. No 5. P. 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.013>
23. Ding Z., Zhao L., Suo L., Jiao Y., Meng S., Hu Y.-S., Wang Z., Chen L. Towards understanding the effects of carbon and nitrogen-doped carbon coating on the electrochemical performance of in lithium ion batteries: a combined experimental and theoretical study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 13. No. 33. P. 15127–15133. <https://doi.org/10.1039/C1CP21513B>
24. Nguyen T. D. H., Pham H. D., Lin S.-Y., Lin M.-F. Featured properties of Li^+ -based battery anode: // *RSC Advances*. 2020. V. 10. No. 24. P. 14071–14079. <https://doi.org/10.1039/D0RA00818D>
25. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-772925>: (Triclinic, P-1, 2) (materialsproject.org)
26. Yeh J.-J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. 1985. V. 32. No. 1. P. 1–155. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-627](https://doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-627).
27. Yeh J.-J. Atomic Calculation of Photoionization Cross-section and Asymmetry Parameters. Gordon and Breach. New Jersey, 1993.

УДК 621.382.2

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ В БИПОЛЯРНОМ ТРАНЗИСТОРЕ СО СВЕРХРЕШЕТКОЙ В ОБЛАСТИ ЭМИТТЕРА

© 2024 г. О. Л. Голиков^а, И. Ю. Забавичев^а, А. С. Иванов^а,
С. В. Оболенский^а, Е. С. Оболенская^а, Д. Г. Павельев^а, А. А. Потехин^а,
А. С. Пузанов^а, Е. А. Тарасова^а, С. В. Хазанова^{а,*}

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: khazanova@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Проведен расчет семейства передаточных и выходных характеристик гетеробиполярного транзистора с короткопериодной сверхрешеткой в области эмиттера. Показано, что наличие сверхрешетки в структуре транзистора приводит к формированию области с отрицательной дифференциальной проводимостью, что позволяет реализовать не только усиление, но также генерацию и умножение высокочастотных колебаний.

Ключевые слова: короткопериодная сверхрешетка, отрицательная дифференциальная проводимость, гетеробиполярный транзистор

DOI: 10.31857/S0544126924010051

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с развитием технологий высокоскоростной передачи больших массивов данных усиливается спрос на элементную базу, предназначенную для работы в W-диапазоне частот. Одним из важнейших требований, предъявляемых к полупроводниковым приборам, становится сверхвысокое быстродействие при сохранении требуемых усиительных свойств. Резонансно-туннельные диоды [1, 2] и резонансно-туннельные биполярные [3, 4] и полевые [5] транзисторы в последнее время привлекают внимание исследователей благодаря наличию участков с отрицательной дифференциальной проводимостью, сохраняющихся при комнатной температуре, и быстродействию свыше 1 ТГц. В современной электронике они могут быть использованы для разработки таких устройств, как высокочастотные генераторы, аналого-цифровые преобразователи, многозначные логические схемы. Работа подобных биполярных транзисторов подробно описана в работе [6], где участки с отрицательной дифференциальной проводимостью возникают в результате туннельной инжекции носителей через слои AlGaAs/GaAs сверхрешетки. В работах [7, 8] продемонстрирована работа транзистора с InP/GaInAs-сверхрешеткой в области эмиттера, где из-за наличия нескольких мини-зон в спектре сверхрешетки экспериментально можно наблюдать множественные участки с отрицательной дифференциальной

проводимостью при высоком коэффициенте усиления по току и низком напряжении смещения. Однако растущий спрос на качество приборов ставит высокие требования к пониманию особенностей технологии для получения необходимых характеристик.

2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе рассматривается биполярный транзистор с тонкой базой на основе GaAs с короткопериодной сверхрешеткой AlAs/GaAs в эмиттерном переходе. На GaAs-подложке задавался сильнолегированный n^+ -слой коллектора толщиной 140 нм с концентрацией легирующей примеси 10^{18} см^{-3} и слаболегированный n^- -слой коллектора толщиной 500 нм с концентрацией легирующей примеси $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Толщина p^+ -слоя базы составляла 84 нм с концентрацией легирующей примеси $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Эмиттер представлял собой сильнолегированную шестипериодную сверхрешетку $(\text{AlAs})_4/(\text{GaAs})_{18}$ с тремя дополнительными переходными периодами толщиной 1/28, 2/24, 3/21 монослоев AlAs и GaAs, соответственно, симметрично с каждой стороны структуры [9]. Концентрация легирующей примеси в сверхрешетке составляла 10^{18} см^{-3} и линейно возрастала в области переходных слоев до $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Площадь структуры задавалась равной 1 мкм^2 . Зонная диаграмма объекта исследований показана на рис. 1.

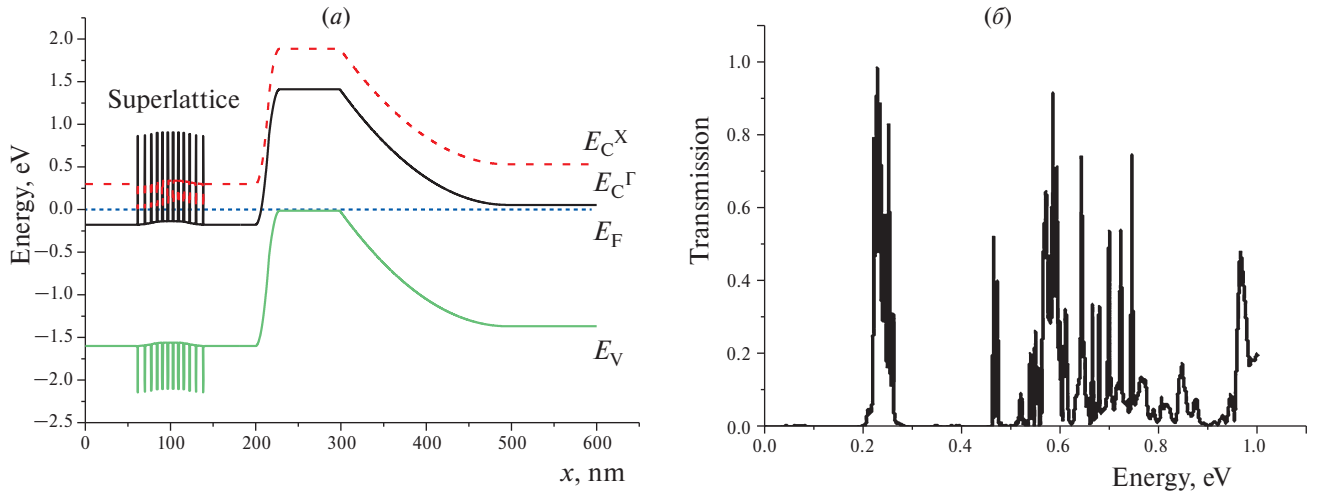


Рис. 1. Зонная диаграмма биполярного транзистора со сверхрешеткой в эмиттерном переходе (а): (—) — энергия потолка валентной зоны E_V и дна Γ -долины зоны проводимости E_C^Γ ; (---) — энергия дна X -долины зоны проводимости E_C^X ; (----) — за нулевой энергетический уровень принята энергия Ферми E_F ; коэффициент прохождения электронов через короткопериодную сверхрешетку при нулевом смещении для константы междолинного взаимодействия $\alpha = 0.7$ эВ $\text{\AA}$ (б).

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В ходе расчетов задача переноса электронов в биполярном транзисторе со сверхрешеткой в области эмиттера декомпозировалась на квантово-механический расчет вольтамперной характеристики сверхрешетки и схемотехнический расчет вольтамперных характеристик биполярного транзистора в схеме включения с общим эмиттером, в которой сверхрешетка включена в эмиттерную цепь.

3.1. Математическая модель расчета тока через сверхрешетку

Известно, что в зоне проводимости GaAs X -долина расположена на 0.48 эВ выше Γ -долины. Особенности зонной структуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ приводят к тому, что с ростом доли Al в соединении

(с увеличением x) энергетическое положение дна Γ -долины возрастает, а X -долины — падает относительно “чистого” GaAs. В результате при $x > 0.4$ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ становится непрямозонным полупроводником. Это приводит к тому, что при расчетах туннелирования необходимо учитывать состояния электронов не только в Γ -долинах GaAs и AlAs, но и в X -долинах, а также их взаимодействие (рассеяние) на гетерограницах. В работах [6, 10] была предложена двухдолинная модель туннелирования через барьер в структуре GaAs/AlAs/GaAs, которая может быть распространена на сверхрешетку. Междолинное ГХ-рассеяние моделируется путем записи уравнений Шрёдингера для Γ -долины и X -долины, причем в каждое уравнение вводится коэффициент связи — константа междолинного взаимодействия:

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m_\Gamma} \frac{\partial \psi_\Gamma}{\partial z} \right) + (E + \chi_\Gamma + q\phi) \psi_\Gamma + \alpha \sum_{k=1}^{M+1} \delta(z - z_k) \psi_X = 0 \\ \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m_X} \frac{\partial \psi_X}{\partial z} \right) + (E + \chi_X + q\phi) \psi_X + \alpha \sum_{k=1}^{M+1} \delta(z - z_k) \psi_\Gamma = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $\hbar$ — постоянная Планка; z — координата; m_Γ и m_X — эффективная масса электрона в Γ - и X -долинах соответственно; χ_Γ и χ_X — энергия сродства к электрону Γ -долины и X -долины соответственно; q — заряд электрона; ϕ — потенциал электрического поля; α — константа междолинного взаимодействия; $\delta(z)$ — дельта-функция Дирака; M — число слоев GaAs и AlAs сверхрешетки.

Значения эффективной массы и энергии сродства к электрону в Γ - и X -долинах GaAs и AlAs приведены в табл. 1. В ходе расчетов предполагалось,

что значение эффективной массы в Γ - или X -долинах не зависит от энергии электронов.

Важность решения самосогласованной системы уравнений Шрёдингера и Пуассона для расчета квантово-размерных структур подчеркивается в работах [11, 12]. Уравнение Пуассона записывается в виде

$$\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + q(N_d - n) = 0, \quad (2)$$

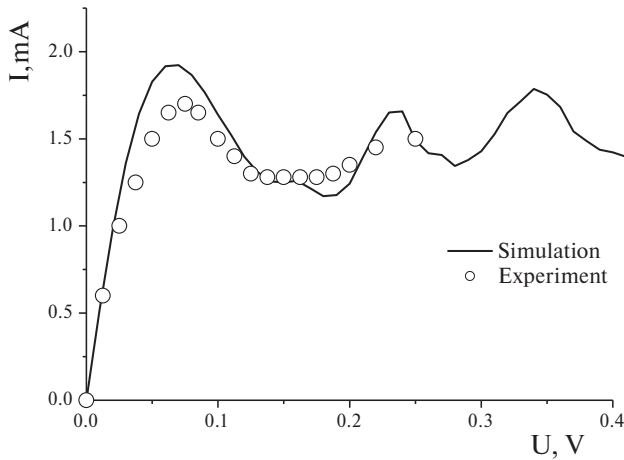


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика короткопериодной сверхрешетки с переходными слоями: (о) — эксперимент [9]; (—) — расчет.

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; $\epsilon = 12.9$ и $\epsilon = 10.06$ — диэлектрическая проницаемость GaAs и AlAs соответственно; N_d — концентрация донорной примеси; n — концентрация электронов.

Строгий квантово-механический расчет требует итерационного решения уравнений (1) и (2), так как концентрация электронов определяется в том числе квадратом волновой функции. Это существенно увеличивает вычислительную сложность задачи. С другой стороны, предварительная оценка показывает, что концентрация связанных электронов в квантовых ямах составляет порядка $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что на три порядка меньше концентрации легирующей примеси в активной области сверхрешетки. Поэтому концентрация электронов рассчитывалась квазиклассически:

$$n = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C}{k_B T} \right), \quad (3)$$

$$E_C = -\chi - q\phi, \quad (4)$$

$$j_n = \mu_n \left(n \frac{\partial E_C}{\partial x} + k_B T \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{3}{2} n k_B T \frac{1}{m_n} \frac{\partial m_n}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Здесь N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости; $F_{1/2}(x) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{y} dy}{1 + \exp(y - x)}$ — интеграл Ферми—Дирака; E_F — уровень Ферми (электрохимический потенциал); E_C — дно зоны проводимости; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; j_n — плотность надбарьерного электронного тока; μ_n — подвижность электронов; m_n — эффективная масса электронов.

Важно отметить, что при расчетах в области GaAs задавались параметры Г-долины, в области AlAs — X-долины.

Система уравнений (1) решалась с открытыми граничными условиями для волновой функции в Г-долине и нулевыми значениями в X-долине, потенциал электрического поля на границах задавался приложенным напряжением, концентрация на границах приравнивалась к концентрации легирующей примеси.

Коэффициент прохождения (коэффициент туннельной прозрачности) T как функция полной энергии электрона E находится по следующей формуле [13]:

$$T(E) = \frac{\frac{\partial \psi_R^*}{\partial z} \psi_R - \frac{\partial \psi_R}{\partial z} \psi_R^*}{\frac{\partial \psi_L^*}{\partial z} \psi_L - \frac{\partial \psi_L}{\partial z} \psi_L^*}, \quad (6)$$

где индексы L и R относятся соответственно к левой и правой границе сверхрешетки.

Плотность туннельного тока рассчитывалась по формуле

$$j = \frac{q m_n k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty T(E) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{E - (E_F)_L}{k_B T}\right) + 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - (E_F)_R}{k_B T}\right) + 1} \right) dE, \quad (7)$$

в рамках формализма Ландауэра в предположении, что “поперечная” составляющая энергии электрона равна $k_B T$.

В большинстве работ константа междолинного взаимодействия является подгоночным параметром модели и варьируется в широких пределах. Калибровка представленной модели проводилась путем сравнения результатов расчетов вольт-амперной характеристики сверхрешетки с экспериментальными данными (рис. 2), взятыми из работы [9]. Максимальное соответствие

Таблица 1. Эффективная масса и энергия сродства к электрону в Г- и X-долинах GaAs и AlAs

Параметр модели	GaAs	AlAs
Эффективная масса электрона в Г-долине, m_0	0.067	0.15
Эффективная масса электрона в X-долине, m_0	1.300	1.10
Сродство к электрону в Г-долине, эВ	4.070	3.03
Сродство к электрону в X-долине, эВ	3.590	3.88

экспериментальным данным получено при $\alpha = 0.7$ эВ Å, что соответствует современным теоретическим представлениям.

3.2. Математическая модель расчета тока биполярного транзистора со сверхрешеткой в области эмиттера

Токи, протекающие через p — n -переходы биполярного транзистора, описывались стандартной аналитической моделью [14]:

$$I_E = qS \left[\frac{D_n n_B}{L_n} \coth\left(\frac{W}{L_n}\right) \left(\exp\left(\frac{U_{BE} - U_{SL}}{\phi_0}\right) - 1 \right) - \frac{1}{\cosh\left(\frac{W}{L_n}\right)} \left(\exp\left(\frac{U_{CB}}{\phi_0}\right) - 1 \right) \right] + \frac{D_p p_E}{L_p} \left(\exp\left(\frac{U_{BE} - U_{SL}}{\phi_0}\right) - 1 \right), \quad (8)$$

$$I_C = qS \left[\frac{D_n n_B}{L_n} \frac{1}{\sinh\left(\frac{W}{L_n}\right)} \left(\left(\exp\left(\frac{U_{BE} - U_{SL}}{\phi_0}\right) - 1 \right) - \cosh\left(\frac{W}{L_n}\right) \left(\exp\left(\frac{U_{CB}}{\phi_0}\right) - 1 \right) \right) - \frac{D_p p_C}{L_p} \left(\exp\left(\frac{U_{CB}}{\phi_0}\right) - 1 \right) \right], \quad (9)$$

Здесь D — коэффициент диффузии; L — диффузионная длина; n и p — концентрация электронов и дырок соответственно; W — толщина базы; U_{BE} и U_{CB} — напряжения, приложенные к эмиттерному (прямое смещение) и коллекторному (обратное смещение) переходам соответственно; E , C , B — индексы, относящиеся к эмиттеру, коллектору и базе соответственно; ϕ_0 — тепловой потенциал, $\phi_0 = \frac{k_B T}{q}$.

Функция $U_{SL} = U_{SL}(I_E)$ описывает падение напряжения на сверхрешетке, методика расчета вольтамперной характеристики которой рассмотрена в предыдущем подразделе.

В схеме включения транзистора с общим эмиттером вольтамперные характеристики представляют собой семейство зависимостей $I_C = I_C(I_B, U_{CE})$, где U_{CE} — напряжение коллектор—эмиттер. Поэтому система уравнений (8)—(10) должна быть дополнена следующим уравнением:

$$U_{CE} = U_{BE} - U_{CB}. \quad (11)$$

Полученная система нелинейных алгебраических уравнений решалась численно методом Левенберга—Марквардта.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе вольтамперные характеристики сверхрешетки (см. рис. 2) и биполярного транзистора в схеме включения с общим эмиттером (рис. 3) рассчитывались отдельно. Варьируемым параметром модели сверхрешетки являлась константа междолинного взаимодействия, подбираемая исходя из максимального соответствия экспериментальным данным [9].

Важным отличием короткопериодной сверхрешетки от резонансно-туннельного диода (двойного потенциального барьера с квантовой ямой) является наличие нескольких областей с отрицательной дифференциальной проводимостью, проявляющихся даже при комнатной температуре. Наличие переходных слоев позволяет максимально сохранить симметрию сверхрешетки при приложении напряжения к эмиттерному переходу, что повышает коэффициент прохождения до максимально возможных значений, близких к единице. Это дает возможность получить отношение максимального тока к минимальному до 1.64 в области с отрицательной дифференциальной проводимостью.

Далее было учтено влияние короткопериодной сверхрешетки в эмиттерном переходе. Падение напряжения на ней в зависимости от тока базы при

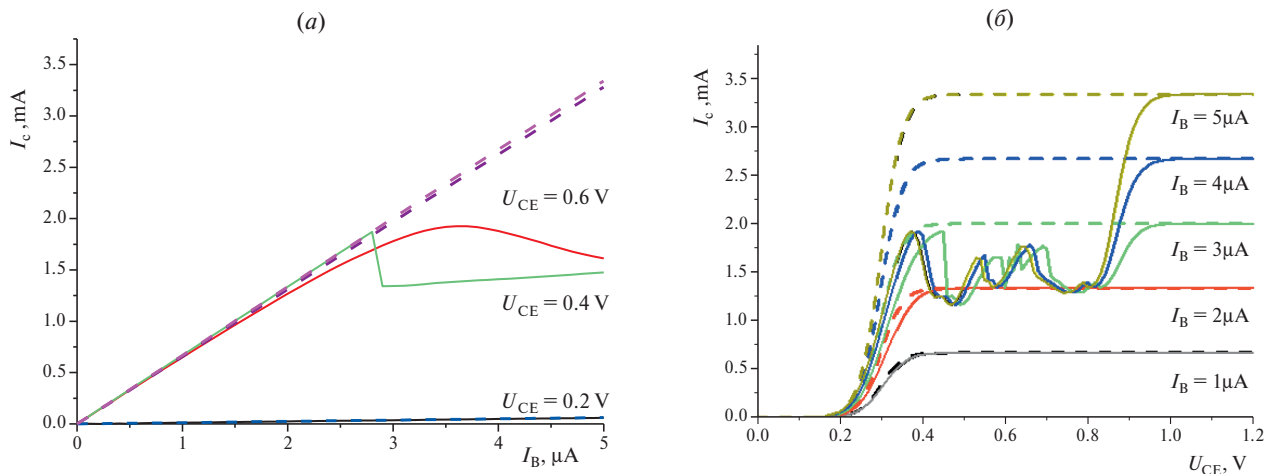


Рис. 3. Семейство передаточных вольт-амперных характеристик биполярного транзистора (а): (— — —) — без сверхрешетки; (—) — со сверхрешеткой в эмиттерном переходе. Напряжение коллектор—эмиттер U_{CE} составляет 0.2, 0.4 и 0.6 В; семейство выходных вольтамперных характеристик биполярного транзистора (б): (— — —) — без сверхрешетки; (—) — со сверхрешеткой в эмиттерном переходе. Ток базы I_B равен 1–5 мкА.

различных напряжениях коллектор—эмиттер показаны на рис. 4. Предельные значения тока базы и напряжения коллектор—эмиттер выбирались, исходя из условия максимального падения напряжения на сверхрешетке, но не более 0.6 В, так как при больших значениях происходит значительный рост надбарьерного термоэмиссионного тока, приводящего к тепловому пробую исследуемой структуры.

Малая толщина базы снижает темп рекомбинации в ней, что увеличивает максимальный коэффициент усиления по току до 668. Инжектируемые сверхрешеткой электроны баллистически пролетают тонкую базу, формируя своеобразную “диаграмму направленности” по скоростям, что предполагает высокие предельные рабочие частоты транзистора вплоть до терагерцового диапазона.

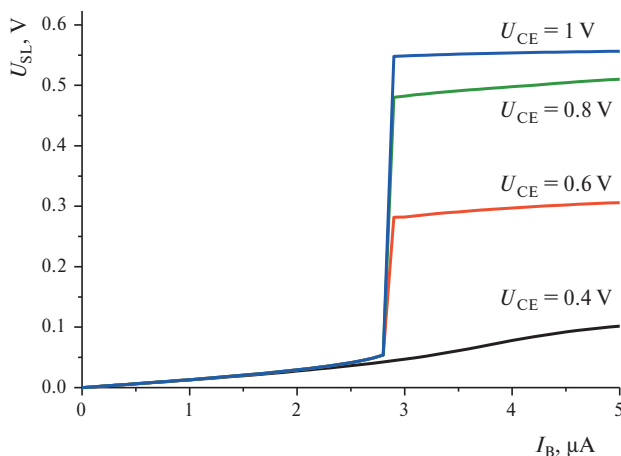


Рис. 4. Зависимость падения напряжения на сверхрешетке (U_{SL}) от тока базы при различных напряжениях коллектор—эмиттер: U_{CE} составляет 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 В.

Особенности вольтамперных характеристик исследуемой структуры обусловлены наличием сверхрешетки в эмиттерной цепи транзистора. В результате N -образная вольтамперная характеристика сверхрешетки проявляется на передаточных и на выходных характеристиках транзистора. Если ток базы составляет менее 2.8 мкА, ток насыщения коллектора не превышает 1.9 мА. Следовательно, ток эмиттера также менее 1.9 мА, сверхрешетка представляет собой сопротивление с характерным значением 36.4 Ом, а транзистор работает в обычном режиме. При токе базы свыше 2.8 мкА и напряжении коллектор—эмиттер свыше 0.38 В сверхрешетка переходит в область с отрицательной дифференциальной проводимостью, что приводит к снижению эмиттерного и коллекторного токов транзистора при росте тока базы. Дальнейший рост напряжения коллектор—база свыше 1.0 В переводит сверхрешетку в низкоимпедансное состояние с последующим тепловым пробоем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена перспективная полупроводниковая гетероструктура — биполярный транзистор со сверхрешеткой в области эмиттера. Предложена комплексная методика расчета, сочетающая квантово-механический расчет вольтамперной характеристики сверхрешетки и схемотехнический расчет вольтамперных характеристик биполярного транзистора в схеме включения с общим эмиттером, в которой сверхрешетка включена в эмиттерную цепь. Определена рабочая область параметров транзистора. Наличие области отрицательной дифференциальной проводимости позволяет использовать рассмотренную структуру не

только для усиления, но также для генерации и умножения колебаний гипервысоких частот.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа профинансирована Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (FSWR-2021-011).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kholod A.N., Liniger M., Zaslavsky A., Arnaud d'Avitaya F. Cascaded resonant tunneling diode quantizer for analog-to-digital flash conversion // *Appl. Phys. Lett.*, 79(1), 129 (2001).
2. Ourednik P., Feiginov M. Double-resonant-tunneling-diode patch-antenna oscillators // *Appl. Phys. Lett.*, 120(18), 183501 (2022).
3. Reed M.A., Frensley W.R., Matyi R.J., Randall J.N., Seabaugh A.C. Realization of a three-terminal resonant tunneling device: The bipolar quantum resonant tunneling transistor // *Appl. Phys. Lett.*, 54(11), 1034 (1989).
4. Tsai J.H. Application of an AlGaAs/GaAs/InGaAs heterostructure emitter for a resonant-tunneling transistor // *Appl. Phys. Lett.*, 75(17), 2668 (1999).
5. Попов В.Г. Полевой транзистор с двумерными системами носителей в затворе и канале // *ФТП*, 50(2), 236 (2016).
6. Liu W.C., Lour W.S. Modeling the DC Performance of Heterostructure-Emitter Bipolar Transistor // *Appl. Phys. Lett.*, 70(1), 486 (1991).
7. Tsai J.H. Multiple negative differential resistance of InP/InGaAs superlattice-emitter resonant-tunneling bipolar transistor at room temperature // *Appl. Phys. Lett.*, 83(13), 2695 (2003).
8. Tsai J.H., Huang C.H., Lour W.S., Chao Y.T., Ou-Yang, Jhou High-performance InGaP/GaAs superlattice — emitter bipolar transistor with multiple S-shaped negative-differential-resistance switches under inverted operation mode // *Thin Solid Films*, 521, 168 (2012).
9. Pavelyev D.G., Vasilev A.P., Kozlov V.A., Obolensky E.S., Obolensky S.V., Ustinov V.M. Increase of Self-Oscillation and Transformation Frequencies in THz Diodes // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 8(2), 231 (2018).
10. Sun J.P., Mains R.K., Yang K., Haddad G.I. A self-consistent model of Γ -X mixing in GaAs/AlAs/GaAs quantum well structures using the quantum transmitting boundary method // *J. Appl. Phys.*, 74(8), 5053 (1993).
11. Ohnishi H., Inata T., Muto S., Yokoyama N., Shibatomi A. Self-consistent analysis of resonant tunneling current // *Appl. Phys. Lett.*, 49(19), 1248 (1986).
12. Cahay M., McLennan M., Datta S., Lundstrom M.S. Importance of space-charge effects in resonant tunneling devices // *Appl. Phys. Lett.*, 50(10), 612 (1987).
13. Кардона М.П.Ю. Основы физики полупроводников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 560 с.
14. Зу С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Кн. 1. 456 с.

ELECTRON TRANSPORT IN A BIPOLAR TRANSISTOR WITH A SUPERLATTICE IN THE EMITTER

© 2024 O. L. Golikov^a, I. Yu. Zabavichev^a, A. S. Ivanov^a, S. V. Obolensky, E. S. Obolenskaya, D. G. Paveliev^a, A. A. Potekhin^a, A. S. Puzanov^a, E. A. Tarasova^a, S. V. Khazanova^a, *

^aNational Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: khazanova@phys.unn.ru

A set of transfer and output current-voltage characteristics of a bipolar transistor with a short-period superlattice in the emitter region has been calculated. It is shown that the presence of a superlattice in the transistor structure leads to the formation of a negative differential conductivity region, which makes it possible to implement not only amplification, but also the generation and multiplication of high-frequency oscillations.

Keywords: short period superlattice, negative differential conductivity, bipolar transistor

REFERENCES

1. Kholod A.N., Liniger M., Zaslavsky A., Arnaud d'Avitaya F. Cascaded resonant tunneling diode quantizer for analog-to-digital flash conversion // *Appl. Phys. Lett.*, 79(1), 129 (2001).
2. Ourednik P., Feiginov M. Double-resonant-tunneling-diode patch-antenna oscillators // *Appl. Phys. Lett.*, 120(18), 183501 (2022).
3. Reed M.A., Frensley W.R., Matyi R.J., Randall J.N., Seabaugh A.C. Realization of a three-terminal resonant tunneling device: The bipolar quantum resonant tunneling transistor // *Appl. Phys. Lett.*, 54(11), 1034 (1989).
4. Tsai J.H. Application of an AlGaAs/GaAs/InGaAs heterostructure emitter for a resonant-tunneling transistor // *Appl. Phys. Lett.*, 75(17), 2668 (1999).
5. Popov V.G. Field-effect transistor with two-dimensional systems of carriers in the gate and channel // *Semiconductors*, 50(2), 236 (2016).
6. Liu W.C., Lour W.S. Modeling the DC Performance of Heterostructure-Emitter Bipolar Transistor // *Appl. Phys. Lett.*, 70(1), 486 (1991).
7. Tsai J.H. Multiple negative differential resistance of InP/InGaAs superlattice-emitter resonant-tunneling bipolar transistor at room temperature // *Appl. Phys. Lett.*, 83(13), 2695 (2003).
8. Tsai J.H., Huang C.H., Lour W.S., Chao Y.T., Ou-Yang J.J., Jhou J.C. High-performance InGaP/GaAs superlattice — emitter bipolar transistor with multiple S-shaped negative-differential-resistance switches under inverted operation mode // *Thin Solid Films*, 521, 168 (2012).
9. Pavelyev D.G., Vasilev A.P., Kozlov V.A., Obolensky E.S., Obolensky S.V., Ustinov V.M. Increase of Self-Oscillation and Transformation Frequencies in THz Diodes // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 8(2), 231 (2018).
10. Sun J.P., Mains R.K., Yang K., Haddad G.I. A self-consistent model of Γ -X mixing in GaAs/AlAs/GaAs quantum well structures using the quantum transmitting boundary method // *J. Appl. Phys.*, 74(8), 5053 (1993).
11. Ohnishi H., Inata T., Muto S., Yokoyama N., Shibatomi A. Self-consistent analysis of resonant tunneling current // *Appl. Phys. Lett.*, 49(19), 1248 (1986).
12. Cahay M., McLennan M., Datta S., Lundstrom M.S. Importance of space-charge effects in resonant tunneling devices // *Appl. Phys. Lett.*, 50(10), 612 (1987).
13. Cardona M.P. Yu Fundamentals of Semiconductor Physics. M.: FIZMATLIT, 2002. 560 p.
14. Zee C. Physics of Semiconductor Devices (M.: Mir, 1984). Book 1. 456 p.

УДК 621.793.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРНОГО ЭФФЕКТА В КРОССБАР-АРХИТЕКТУРЕ ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ СИСТЕМ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

© 2024 г. В. В. Полякова^{а, *}, А. В. Саенко^а, И. Н. Коц^а, А. В. Ковалев^а^аЮжный федеральный университет, Таганрог, Россия

*E-mail: vpolyakova@sfnu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований структур, сформированных на основе кроссбар-архитектуры мемристорных структур из различных материалов. В качестве рабочего мемристорного слоя был использован TiO_2 . В качестве материала для контактных площадок были использованы: Al, Ni, Cr, Mo, Ta, Ag. В ходе проведения экспериментальных исследований было выявлено оптимальное сочетание материалов для формирования кроссбар мемристорных структур, которые в дальнейшем могут быть использованы в устройствах нейроморфных систем искусственного интеллекта.

Ключевые слова: мемристор, кроссбар-архитектура, нейроморфные системы, магнетронное напыление, атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0544126924010069

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из перспективных направлений научно-технического прогресса является развитие и реализация искусственного интеллекта на основе нейронных сетей [1]. Основные задачи, на которые ориентированы нейронные сети, состоят в обработке большого количества данных, реализации машинного обучения и самообучения, а также в распознавании изображений и речи. Современная архитектура фон Неймана, применяемая для решения указанных задач, где память и обработка информации физически разделены, испытывает огромные трудности, в то время как мозг человека работает доли секунд с незначительными энергозатратами — во много раз меньше современных компьютеров [2].

Однако для реализации новой элементной базы нейронных сетей необходимо решить ряд задач. Во-первых, разработать элементы памяти с многоуровневым переключением, которые могут использоваться в нейронных сетях в качестве искусственных аналогов синапсов. Во-вторых, требуется создать быстродействующую энергонезависимую флеш-память большого объема, способную сохранять информацию в течение не менее 10 лет при высокой температуре. В-третьих, нужно разработать универсальную память, которая объединяет высокую скорость работы и возможность

многократного перепрограммирования, энергонезависимость флэш-памяти, большую емкость для хранения информации и низкую стоимость.

Для решения всех перечисленных задач мемристоры, сформированные на основе кроссбар-архитектуры, являются многообещающим и перспективным. Мемристорные структуры представляют собой диэлектрическую пленку между двумя металлическими контактами, имеющую обратимый переход между различным сопротивлением при протекании импульса тока. Однако для понимания физики процессов, происходящих в контакте между материалами мемристорного слоя, необходимо проводить исследования для разработки и поиска наиболее подходящих материалов с наилучшими рабочими параметрами мемристорных структур [3].

На сегодняшний день существует множество способов формирования мемристорного слоя, но из-за очень маленького размера мемристорных структур, а также преимущества в возможности контролировать полученные структуры, нами был выбран метод локального анодного окисления (ЛАО) с помощью атомно-силового микроскопа. Метод ЛАО позволяет формировать окисленные наноразмерные структуры различных материалов [4, 5, 6]. Полученные таким образом структуры могут обладать заданными параметрами и свойствами.

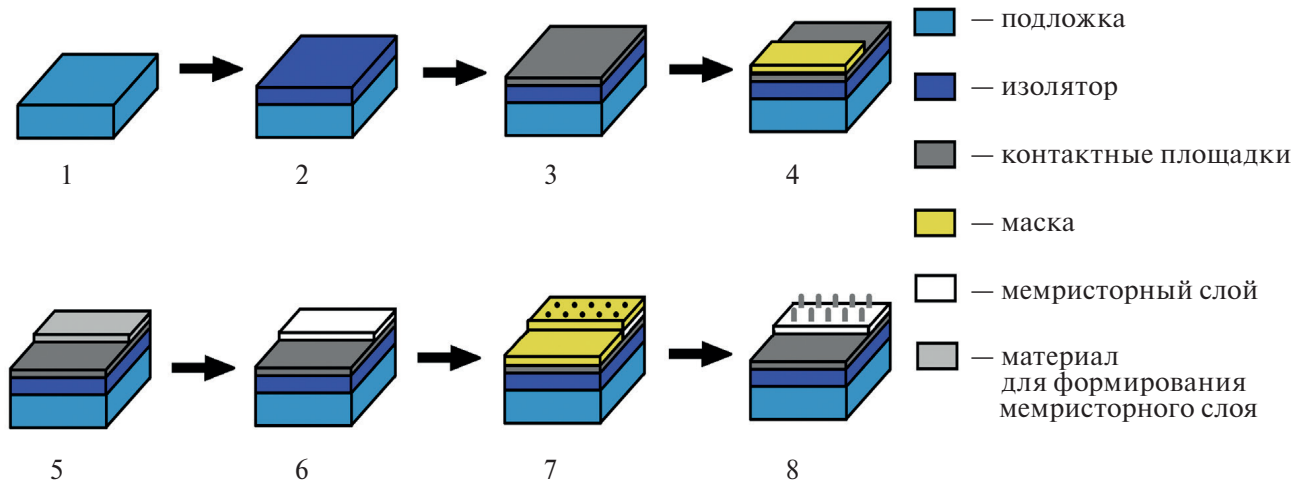


Рис. 1. Технологический маршрут формирования кроссбар-архитектуры.

В работе [6] с помощью метода ЛАО было показано, что оксид титана, сформированный таким образом, проявляет мемристорный эффект. Поскольку данный материал совместим с КМОП-технологией, он имеет параметры быстродействия для $\text{TiO}_2 < 5 \text{ нс}$ [7], воспроизводимость количества циклов $\text{TiO}_2 > 2 \times 10^6$ [8], что является решающими факторами при разработке и реализации мемристорной структуры, поэтому в нашей работе TiO_2 был использован в качестве рабочего мемристорного слоя для построения кроссбар-структуры.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 приведен разработанный авторами технологический маршрут изготовления кроссбар-архитектуры мемристорных структур.

Цифрой 1 показана подложка кремния, цифрой 2 — подложка после напыления оксида кремния, которое проводилось методом магнетронного распыления на настольной вакуумной установке магнетронного напыления VSE-PVD-DESK-PRO (ООО “АкадемВак”). Внешний вид установки представлен на рис. 2. Изолирующий слой толщиной $(70 \pm 5) \text{ нм}$ формировался на указанной установке 210 мин при мощности 75 Вт, давлении $5 \times 10^{-3} \text{ мбар}$ и температуре 120°C . Затем (также методом магнетронного распыления) по всей поверхности наносился слой нижнего контакта из Ti. Время напыления составило 1 мин, давление — $5 \times 10^{-3} \text{ мбар}$, температура — 120°C и мощность — 200 Вт. Таким образом, формировался нижний контакт толщиной $(20 \pm 5) \text{ нм}$. Цифрой 4 на рис. 1 показана маска, которой закрывался образец для нанесения Ti, а цифрой 5 — ступенька из Ti, сформированная магнетронным



Рис. 2. Настольная вакуумная установка магнетронного напыления VSE-PVD-DESK-PRO.



Рис. 3. Зондовый микроскоп Solver P47 PRO.

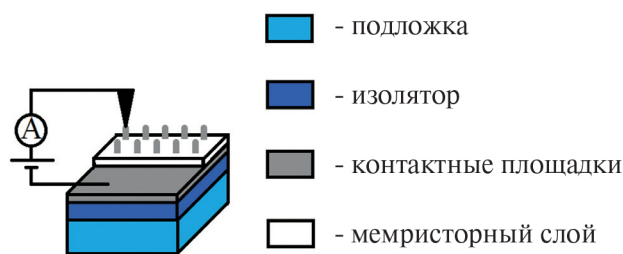


Рис. 4. Схема измерения ВАХ макета кроссбар мемристорных структур.

распылением за время напыления 0.5 мин при давлении 5×10^{-3} мбар, температуре 120°C и мощности 200 Вт. Таким образом, был сформирован слой толщиной (10 ± 5) нм.

На рис. 1 под номером 6 (белым цветом) показан сформированный мемристорный слой. Его формирование проводилось с помощью зондового микроскопа Solver P47 PRO (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) (рис. 3). Методом ЛАО по поверхности титана в контактом режиме АСМ с кантилеверами NSG 10 с проводящим покрытием Pt была проведена нанолитография. АСМ проводился со следующими параметрами: амплитуда импульсов напряжения составляла 10 В, длительность импульсов напряжения — 100 мс, частота колебаний зонда — 0.03 Гц, ток цепи обратной связи (в программе управления PNL параметр Set Point) — 0.3 нА. Относительная

влажность воздуха при ЛАО контролировалась влагомером Oregon Scientific ETHG913R и варьировалась в диапазоне $(50 \pm 1)\%$. В результате был сформирован мемристорный слой.

Цифрой 7 на рис. 1 показано, как с помощью маски проводилось формирование слоя верхних контактов. Напыление металлов в качестве верхнего контакта производилось также на установке МВУ ТМ МАГНА 01 при давлении 5×10^{-3} мбар и температуре 120°C . При этом: для Al мощность при напылении составила 200 Вт, а время — 0.5 мин; для Ni мощность при напылении составила 200 Вт, а время — 0.5 мин; для Cr мощность при напылении составила 150 Вт, а время — 0.45 мин; для Mo мощность при напылении составила 150 Вт, а время — 0.45 мин; для Ta мощность при напылении составила 150 Вт, а время — 0.45 мин; для Ag мощность при напылении составила 150 Вт, а время — 1 мин.

Цифрой 8 на рис. 1 показан сформированный макет рабочих тестовых образцов кроссбар-архитектуры мемристорных структур с мемристорным слоем из TiO_2 с различными материалами верхнего контакта. Таким образом было изготовлено шесть макетов структур: Si / SiO_2 / Ti / TiO_2 / Al, Si / SiO_2 / Ti / TiO_2 / Ni, Si / SiO_2 / Ti / TiO_2 / Cr, Si / SiO_2 / Ti / TiO_2 / Mo, Si / SiO_2 / Ti / TiO_2 / Ta, Si / SiO_2 / Ti / TiO_2 / Ag.

Далее были исследованы электрические характеристики шестиизготовленных макетов структур с помощью зондового микроскопа Solver P47 PRO.

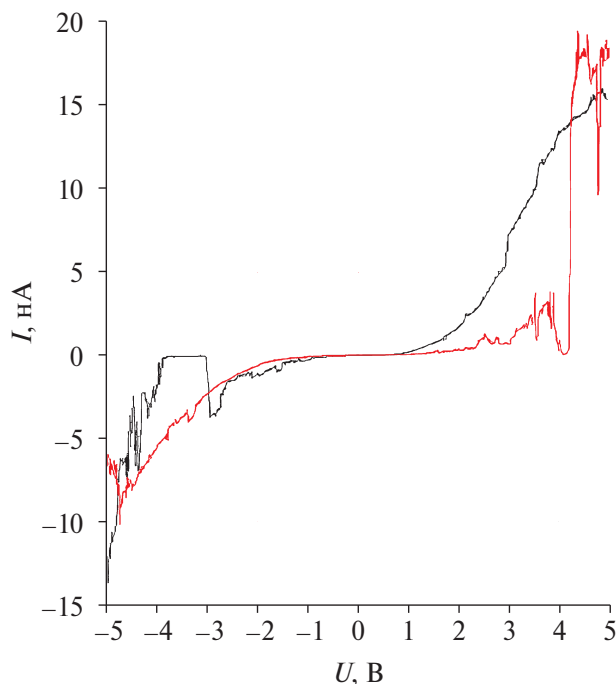


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Ti/TiO₂/Al.

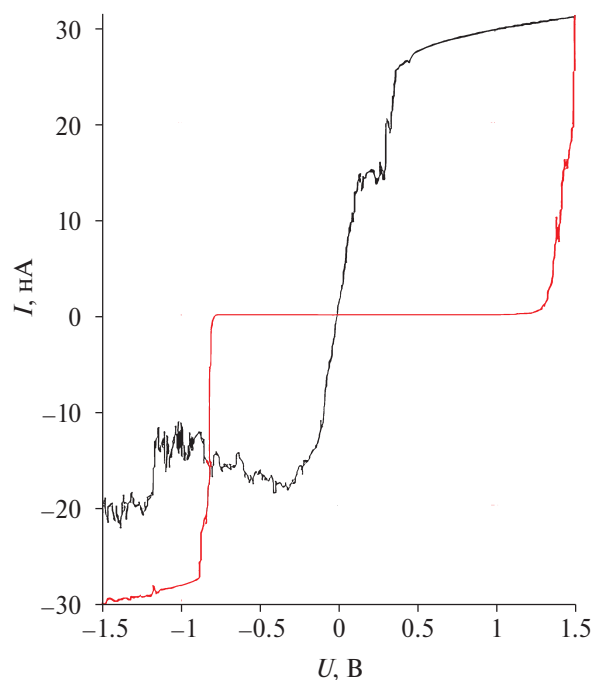


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Ti/TiO₂/Ni.

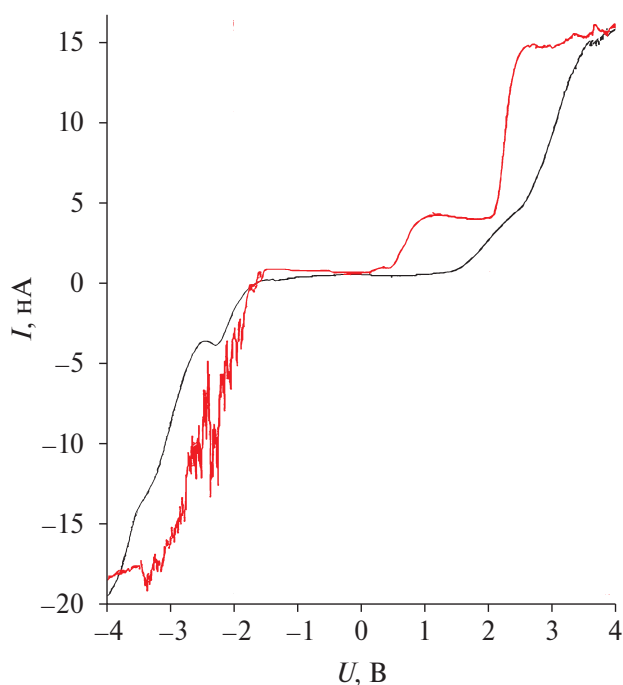


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Ti/TiO₂/Cr.

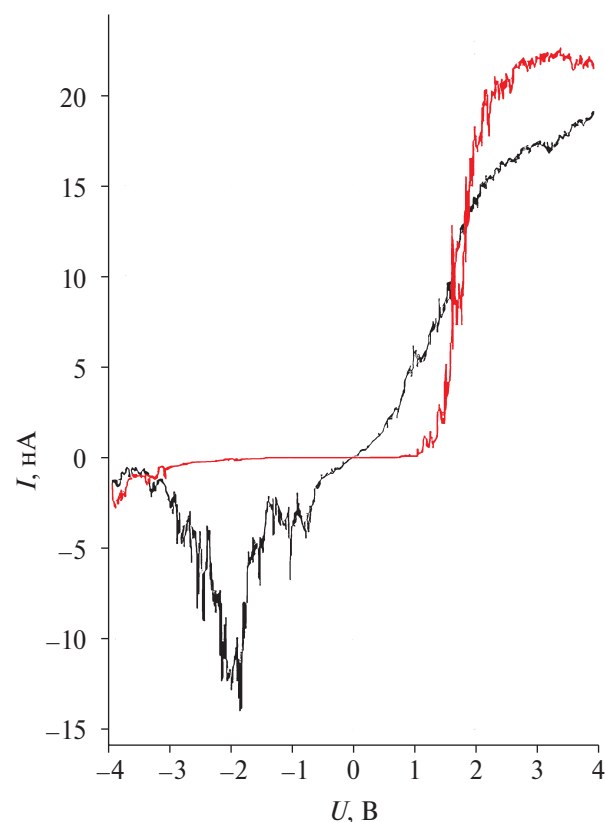


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Ti/TiO₂/Mo.

Измерения параметров и характеристик макетов сформированных структур производилось методом АСМ в контактом режиме. На рис. 4 приведена электрическая схема получения вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых кроссбар-структур.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученная ВАХ кроссбар-мемристорных структур Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Al представлена на рис. 5.

Измерение параметров структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Al проводилось в контактом режиме при подаче импульсов напряжения от -5 до 5 В. Напряжение записи U_{set} составило 4.1 В при токе 14 нА. Напряжение сброса $U_{\text{res}} = -3$ В при токе -2.5 нА.

Вольт-амперная характеристика кроссбар-мемристорных структур Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ni показана на рис. 6.

Измерение параметров структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ni проводилось в контактом режиме при подаче импульсов напряжения от -1.5 до 1.5 В. Напряжение записи U_{set} составило 1.5 В при токе 26 нА. Напряжение сброса $U_{\text{res}} = -0.8$ В при токе -28 нА.

Вольт-амперная характеристика кроссбар-мемристорных структур Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Cr изображена на рис. 7.

Измерение параметров структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Cr проводилось в контактом режиме при подаче импульсов напряжения от -4 до 4 В. Напряжение записи U_{set} составило 3.8 В при токе 14 нА. Напряжение сброса $U_{\text{res}} = -3.8$ В при токе -18 нА.

Вольт-амперная характеристика кроссбар-мемристорных структур Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Mo приведена на рис. 8.

Измерение параметров структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Mo проводилось в контактом режиме при подаче импульсов напряжения от -4 до 4 В. Напряжение записи U_{set} составило 1.8 В при токе 10 нА. Напряжение сброса $U_{\text{res}} = -3$ В при токе -1.1 нА.

Вольт-амперная характеристика кроссбар-мемристорных структур Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ta показана на рис. 9.

Измерение параметров структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ta проводилось в контактом режиме при подаче импульсов напряжения от -1 до 1 В. Напряжение записи U_{set} составило 0.8 В при токе 20 нА. Напряжение сброса $U_{\text{res}} = -0.5$ В при токе -17 нА.

Вольт-амперная характеристика кроссбар-мемристорных структур Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ag представлена на рис. 10.

Измерение параметров структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ag проводилось в контактом режиме при подаче импульсов напряжения от -0.5 до 0.5 В. Напряжение записи U_{set} составило 0,43 В при токе 5.1 нА. Напряжение сброса $U_{\text{res}} = -0.3$ при токе -18 нА.

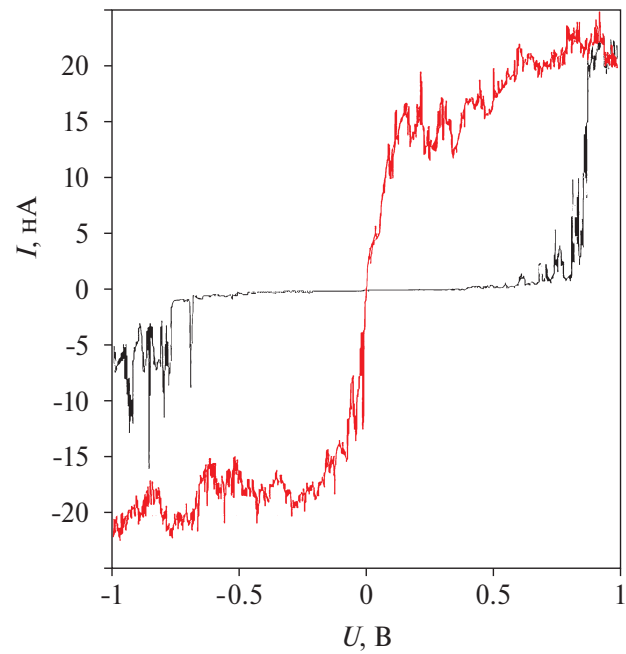


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Ti/TiO₂/Ta.

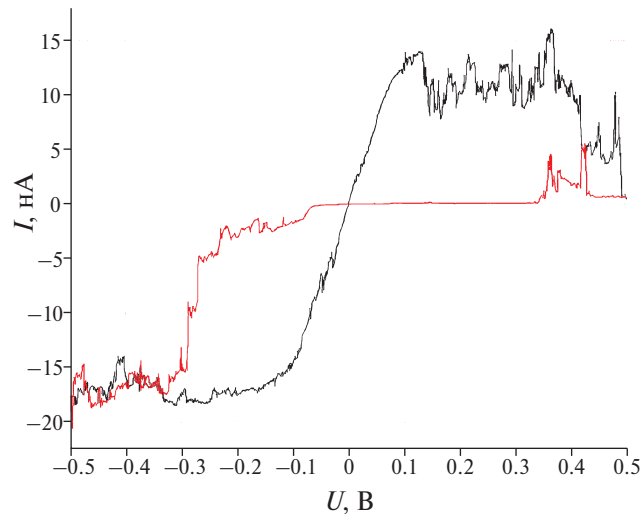


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Ti/TiO₂/Ag.

Таблица 1. Расчетные значения R_{HRS} / R_{LRS}

Структура	R_{HRS}	R_{LRS}	R_{HRS} / R_{LRS}
Si / SiO ₂ / Ti / TiO ₂ / Al	1.200	0.20	6.0
Si / SiO ₂ / Ti / TiO ₂ / Ni	0.020	0.05	0.4
Si / SiO ₂ / Ti / TiO ₂ / Cr	0.210	0.27	0.7
Si / SiO ₂ / Ti / TiO ₂ / Mo	2.700	0.18	15.0
Si / SiO ₂ / Ti / TiO ₂ / Ta	0.020	0.04	0.5
Si / SiO ₂ / Ti / TiO ₂ / Ag	0.016	0.08	0.2

Одним из показателей оптимальной работы мемристора является отношение высокоомного сопротивления (HRS) к низкоомному (LRS), которое рассчитано нами для каждой из сформированных и полученных структур.

Высокоомное сопротивление определено по формуле

$$R_{HRS} = U_{res} / I_{res},$$

где U_{res} — напряжение сброса; I_{res} — ток сброса.

Низкоомное сопротивление вычислено по следующей формуле:

$$R_{LRS} = U_{set} / I_{set},$$

где U_{set} — напряжение записи; I_{set} — ток записи.

Расчетные значения R_{HRS} / R_{LRS} приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования мемристорного эффекта в кроссбар-архитектуре структур для нейроморфных систем искусственного интеллекта с различными материалами верхнего контакта было выявлено, что все полученные структуры обладали мемристорным эффектом. Наибольшее значение отношений высокоомного сопротивления (HRS) к низкоомному (LRS) — 15 — показала структура Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Mo, а наименьшее значение — 0.2 — структура Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Ag. Полученные данные указывают на то, что в результате проведенных экспериментальных исследований выявлено оптимальное сочетание материалов для формирования кроссбар-мемристорных структур, которые в дальнейшем смогут быть использованы в устройствах нейроморфных систем искусственного интеллекта на основе структуры Si / SiO₂ / Ti / TiO₂ / Mo.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа выполнена в рамках проекта “Разработка и исследование методов и средств мониторинга, диагностики и прогнозирования состояния инженерных объектов на основе искусственного интеллекта” (задание № FENW-2020-0022). Магнетронное распыление проводилось за счет гранта российского научного фонда № 23-29-00827, <https://rfcf.ru/project/23-29-00827/> в Южном федеральном университете.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пройдаков Э.М.* Современное состояние исследований в области искусственного интеллекта // Цифровая экономика. 2018. Т. 3. № 3. С. 50–62.
2. *Гафаров Ф.М.* Искусственные нейронные сети и приложения. Казань: Казань, 2018.
3. *Zidan M.A., Strachan J.P., Lu W.D.* The future of electronics based on memristive systems // Nat. Electron. 2018. V. 1. P. 22.
4. *Kozhukhov A.S., Scheglov D.V., Fedina L.I., Latyshev A.V.* The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon AIP Advances 8, 025113 (2018).
<https://doi.org/10.1063/1.5007914>
5. *Colangelo F., Piazza V., Coletti C., Roddaro S., Beltram F., Pingue P.* Local anodic oxidation on hydrogen-intercalated graphene layers: oxide composition analysis and role of the silicon carbide substrate. 2 May 2018.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa59c7>.
6. *Polyakova V.V., Saenko A.V.* Local Anodic Oxidation for Crossbar-Array Architecture Technical Physics. 2022. V. 92. No. 8. P. 1159–1165.
7. *Розанов Р.Ю., Кондрашов В.А., Неволин В.К., Чаплыгин Ю.А.* Разработка и исследование мемристоров на основе металлических пленок наноразмерной толщины // Наноинженерия. 2014. № 2. С. 22–28.
8. *Choi B.J., Torrezan A.C., Norris K.J., Miao F.* Electrical Performance and Scalability of Pt Dispersed SiO₂ Nanometallic Resistance Switch // Nano Lett. 2013. № 13 (7). P. 3213–3217.

RESEARCH OF MEMRISTOR EFFECT IN CROSSBAR ARCHITECTURE FOR NEUROMORPHIC ARTIFICIAL INTELLIGENCE SYSTEMS

V. V. Polyakova^a, A. V. Saenko^a, I. N. Kots^a, A. V. Kovalev^a^aSouthern Federal University, Taganrog, Russia

This article presents the results of experimental studies of structures formed on the basis of the crossbar architecture of memristor structures made of various materials. TiO₂ was used as a working memristor layer. The following materials were used for the contact pads: Al, Ni, Cr, Mo, Ta, Ag. In the course of experimental studies, the optimal combination of materials for the formation of crossbar memristor structures was revealed, which in the future can be used in devices of neuromorphic artificial intelligence systems.

Keywords: memristor, crossbar architecture, neuromorphic systems, magnetron sputtering, atomic force microscopy

REFERENCES

1. *Proydaikov E.M.* Современное состояние исследований в области искусственного интеллекта // Digital economy. 2018. T. 3. No. 3. P. 50.
2. *Gafarov F.M.* Artificial neural networks and applications. Kazan: Kazan, 2018.
3. *Zidan M.A., Strachan J.P., Lu W.D.* The future of electronics based on memristive systems // Nat. Electron. 2018. V. 1. P. 22.
4. *Kozhukhov A.S., Scheglov D.V., Fedina L.I., Latyshev A.V.* The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon AIP Advances 8, 025113 (2018).
<https://doi.org/10.1063/1.5007914>
5. *Colangelo F., Piazza V., Coletti C., Roddaro S., Beltram F., Pingue P.* Local anodic oxidation on hydrogen-intercalated graphene layers: oxide composition analysis and role of the silicon carbide substrate. 2 May 2018.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa59c7>.
6. *Polyakova V.V., Saenko A.V.* Local Anodic Oxidation for Crossbar-Array Architecture Technical Physics. 2022. V. 92. No. 8. P. 1159–1165.
7. *Rozanov R.Yu., Kondrashov V.A., Nevolin V.K., Chaplygin Yu. A.* Development and research of memristors based on metal films of nanoscale thickness // Nanoengineering. 2014. No. 2. P. 22–28.
8. *Choi B.J., Torrezan A.C., Norris K.J., Miao F.* Electrical Performance and Scalability of Pt Dispersed SiO₂ Nanometallic Resistance Switch // Nano Lett. 2013. № 13 (7). P. 3213–3217.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ, МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК В ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2024 г. Р. А. Гайдукасов^а, *, А. В. Мяконьких^а

^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: gaydukasov.r@gmail.com

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

В статье рассматриваются модельные и безмодельные подходы к решению задач спектральной эллипсометрии в применении для задач микроэлектроники, связанных с измерением толщин и оптических параметров тонких слоев диэлектриков, металлов и полупроводников. В основе модельных подходов лежит использование априорной информации о виде дисперсионного соотношения Коши, Друде, Друде—Лоренца и Тауца—Лоренца. Безмодельные подходы могут использовать любую гладкую многопараметрическую функциональную зависимость, способную описать плавную спектральную кривую. Также для реализации безмодельного подхода можно использовать машинное обучение, которое хорошо подходит для определения толщины многослойных структур и их оптических характеристик и позволяет существенно повысить скорость обработки данных.

Ключевые слова: спектральная эллипсометрия, обработка данных, обратные задачи, методы оптимизации, машинное обучение, глубокое обучение

DOI: 10.31857/S0544126924010072

1. ВВЕДЕНИЕ

Основы метода эллипсометрии были разработаны П. Друде [1], а сам термин “эллипсометрия” был предложен в 1944 г. А. Ротеном [2]. Толчком для развития метода стала необходимость прецизионного контроля оптических параметров и толщин слоев в структурах микроэлектроники.

В первых работах в качестве источника монохроматического света использовалось излучение зеленой линии ртути. В дальнейшем в качестве источника монохроматического излучения применялись и лазеры, поэтому исторически одноволновую эллипсометрию называют лазерной. Одной из основных проблем лазерной эллипсометрии была неоднозначность решения задачи эллипсометрии при наличии информации о поляризационных характеристиках отражения от образца только на одной длине волны. Этого недостатка лишена спектральная эллипсометрия, использующая широкополосные источники света с непрерывным спектром, покрывающие обширный спектральный диапазон. Таким образом, стало возможно получить зависимость компонент тензора диэлектрической проницаемости от длины волны

в соответствующей спектральной области. Это позволяет измерить и ряд фундаментальных физических свойств исследуемого материала, связанных с проводимостью или электронной структурой.

В дальнейшем метод был значительно развит, в частности, были разработаны подходы для решения разнообразных задач, от определения оптических параметров и толщин отдельных слоев в многослойных структурах, до определения проводимости металлов [3], методов *in situ* измерения температуры полупроводниковых пластинных в технологических процессах, например ALD [4–6], определения параметров пористости low-k диэлектриков [7] и т.д.

Вычислительная сложность задач спектральной эллипсометрии, сводящихся, как правило, к задаче оптимизации функционала в многомерном пространстве, ограничивала возможность широкого применения эллипсометрии в технологических задачах. Определение необходимых величин с помощью полученных теоретических соотношений было возможно только для самых примитивных задач. Для упрощения анализа данных в условиях ограниченности вычислительных возможностей,

как правило, применялся графоаналитический метод номограмм [8, 9], обладающий рядом достоинств. Прежде всего, он нагляден и дает информацию не только о решении, но и о его точности.

Появление достаточно производительных компьютеров, способных осуществить численное решение для обратной задачи эллипсометрии за достаточно короткое время, в том числе и *in situ*, позволило расширить возможности применения эллипсометрии, особенно в условиях технологического контроля параметров производственных процессов микроэлектроники.

Как правило, задача эллипсометрии сводится к минимизации функции ошибок:

$$\operatorname{argmin} F(p_1, p_2, \dots) - F(p_1^e, p_2^e, \dots)_2, \quad (1)$$

F — целевая функция; p_i — параметры, измеряемые методом эллипсометрии, индекс e означает экспериментальные.

Основным достоинством метода является возможность учесть в форме целевой функции априорную информацию. Существует множество способов для численного решения задачи (1): метод градиентного спуска [10] и его вариации, метод деформируемого многогранника [11] и ряд других.

В настоящее время идет бурное развитие и внедрение машинного обучения в широкий круг научных и практических задач, связанных с обработкой данных, в том числе и эллипсометрии. Активно разрабатываются новые подходы к решению обратной задачи эллипсометрии, основанные на применении машинного обучения [12, 13], в том числе определения толщины пленки в процессах ALD [14] и контроля технологических процессов микроэлектроники [15]. Разработка таких методов особенно актуальна для задач *in situ*, поскольку существенное сокращение машинного времени, требуемого для расчетов, позволяет организовать обработку результатов измерений без задержки в реальном времени.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

При падении на плоскость образца плоскополяризованной волны принято различать два вида поляризаций в зависимости от направления вектора E : вдоль плоскости падения (p -поляризацию) и ортогонально ей (s -поляризацию) [16].

В теории эллипсометрии рассматривается взаимодействие квазимонохроматического светового пучка со слоистой отражающей структурой и исследуется разность фаз $\delta_p - \delta_s$ комплексных коэффициентов отражения и отношение амплитуд коэффициентов отражения r_s, r_p для s - и p -поляризации (рис. 1):

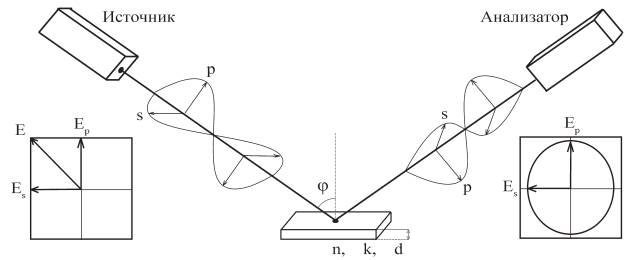


Рис. 1. Схема экспериментальных установок спектральной эллипсометрии. Линейно поляризованный свет падает на образец с углом падения φ .

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad \operatorname{tg}(\psi) = |r_p| / |r_s|.$$

Отсюда удобно вывести основное эллипсометрическое соотношение:

$$\rho = \operatorname{tg}(\psi) \exp(i\Delta), \quad (2)$$

где ρ — относительный комплексный коэффициент отражения.

Задача поиска интенсивностей отраженного и преломленного света в зависимости от состояния поляризации на границе вакуум—среда решается с помощью соотношений Френеля; в случае многослойных структур эти же соотношения определяют коэффициенты отражения на каждой из границ раздела, а общий относительный комплексный коэффициент отражения от структуры A определяется с учетом поглощения и интерференции всех волн, образовавшихся в результате множественных отражений и преломлений на границах [17].

Эллипсометрическое измерение состоит из нескольких этапов: помимо измерения эллипсометрических углов ψ и Δ необходимо выбрать модель и решить задачу (1) для определения оптических параметров и толщин слоев изучаемой системы. Существуют различные подходы к определению функции потерь для анализа данных спектральной эллипсометрии [18]. Один из них основан на использовании величины, часто называемой среднеквадратичной ошибкой (MSE). В эллипсометрии MSE определяется различием между измеренными ($Meas$) и модельными данными (Mod) и может быть выражена следующим образом:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\psi_i^{Mod} - \psi_i^{Meas} \right)^2 + \left(\Delta_i^{Mod} - \Delta_i^{Meas} \right)^2 \right]}, \quad (3)$$

где N — число пар измерений ψ и Δ ; M — число настраиваемых параметров модели.

Если значения разностей в скобках в формуле (3) нормировать на величину экспериментальной погрешности, то данная величина будет подчиняться закону распределения χ^2 , что может быть

использовано для статистических оценок погрешности результата эллипсометрического измерения. Достоинством метода эллипсометрии является использование только состояния поляризации, что позволяет не предъявлять высоких требований к стабильности интенсивности излучения источника.

Эллипсометрическая модель включает в себя оптические характеристики всех слоев (в том числе и подложки) и их толщины. Оптические константы (или их спектральные зависимости) материалов, из которых состоят слои структуры, могут быть взяты из литературы в табличном виде либо могут быть заданы параметрической моделью, параметры которой определяются при решении задачи (1).

3. МОДЕЛИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ

Каждый слой структуры описывается дисперсионным уравнением, которое определяет комплексную диэлектрическую проницаемость $\mu(\lambda) \equiv N^2(\lambda) = \epsilon_{re} - i\epsilon_{im}$ материала, из которого он состоит. Показатель преломления N в общем случае является комплексным: $N = n - ik$, где n — показатель преломления; k — коэффициент поглощения. Дисперсионные уравнения описывают оптические свойства для одного материала. В случае композитных слоев, в которых в матрицу основного вещества внедрены приблизительно однородные по форме и размеру включения из одного или нескольких других материалов, используют приближение эффективной среды (ЕМА):

$$\frac{\epsilon_{\text{ЕМА}} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{ЕМА}} - \gamma\epsilon_h} = \sum_j f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j - \gamma\epsilon_h}, \quad (4)$$

где $\epsilon_{\text{ЕМА}}$ — диэлектрическая функция эффективной среды; ϵ_h — диэлектрическая функция основного вещества; γ — коэффициент, связанный с экранированием и формой включений (например, $\gamma = 2$ для трехмерных сфер); f_j — доля j -го компонента; ϵ_j — диэлектрическая проницаемость для j -го компонента [18].

Этот же подход применяется для пористых сред, где поры рассматриваются как включения вакуума, и задач адсорбции в порах, где адсорбированная конденсированная жидкость представляется так же, как включение.

В классическом случае, когда анализ экспериментальных данных осуществляется оператором, подбор параметров модели может быть трудоемким процессом и занимать много времени, для отдельных практически значимых случаев в литературе описаны подходы, позволяющие подобрать параметры модели в результате нескольких итераций [19]. В случае диэлектриков без поглощения модели имеют 3–4 параметра, а в случае полупроводников и металлов их может быть более 10. Наличие

в модели избыточного числа параметров хоть и понижает значение MSE , но может приводить к физически не обоснованным результатам.

В случае отсутствия априорной информации о виде дисперсионного соотношения материалов слоев можно использовать метод подгонки поточно (для каждой длины волны). Однако такой способ приводит к появлению дополнительной ошибки из-за большого количества оцениваемых в модели параметров.

Снижение числа параметров, описывающих в модели оптические характеристики, может быть достигнуто выбором гладкой многопараметрической функциональной зависимости, способной описать плавную спектральную кривую.

Например, таким уравнением может быть многочлен степени m , который может описывать любую оптическую функцию из $n, k, \epsilon_{re}, \epsilon_{im}$:

$$p_m(\lambda) = a_m \lambda^m + a_{m-1} \lambda^{m-1} + \dots + a_1 \lambda + a_0. \quad (5)$$

Такой подход реализуется в модели B-spline. Эта модель является достаточно распространенной и в некоторых случаях может показывать хорошие результаты для органических материалов, диэлектриков, полупроводников и металлов. Для дисперсионных функций, полученных без использования априорной информации, могут не выполняться некоторые физические ограничения, например соотношения Крамерса—Кронига. Такие подходы могут быть применены для получения первичных оценок, на основе которых будет строиться модель, основанная на физических законах [19, 20].

При наличии априорной информации о материале слоя вид дисперсионных уравнений выбирается в зависимости от физических особенностей материала.

В самом простом случае зависимость показателя преломления n от длины волны λ падающего света описывается формулой Коши [21]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (6)$$

Она описывает зависимость показателя преломления от длины волны в материалах без поглощения и имеет малое количество оцениваемых параметров, что значительно упрощает подгонку. Также во многих случаях коэффициент C можно взять равным нулю для упрощения. Существуют разновидности такой модели, учитывающие поглощение [22].

Другой зависимостью для показателя преломления n от длины волны λ является модель Селлмейера [23], имеющая следующий вид:

$$n^2(\lambda) = A + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}. \quad (7)$$

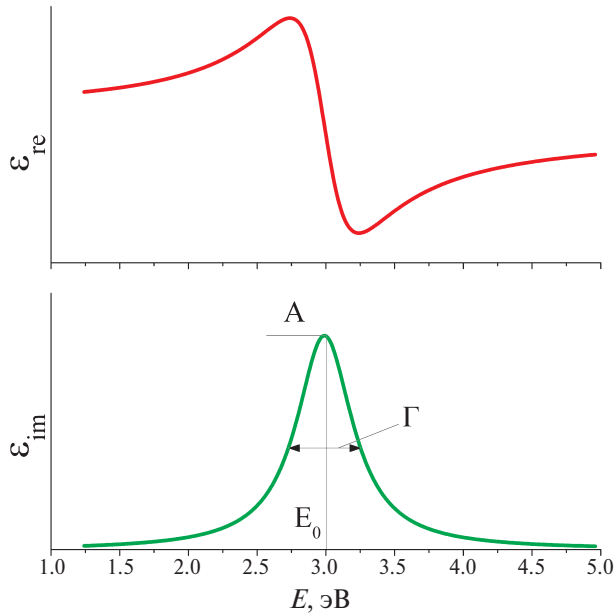


Рис. 2. Действительная и мнимая части осциллятора Лоренца с центром $E_0 = 3$, шириной $\Gamma = 0.5$ и силой осциллятора $A = 25$.

Коэффициенты A , B_i и C_i называются коэффициентами Селлмейера и определяются в процессе подгонки.

Известны и другие, менее распространенные модели для описания оптически прозрачных материалов: модель Германа [24], Конради [25] и Бриота [26].

Интересный подход применения физической аналогии реализован в классе моделей, феноменологически описывающих поведение оптических характеристик металлов, диэлектриков и полупроводников. Этот подход основан на представлении различных механизмов поглощения света [27] и сходстве поглощения энергии в оптических системах с механическими осцилляторами. Оказалось, что несмотря на свою простоту, данное представление довольно точно описывать оптику веществ в видимом диапазоне, при этом параметры осцилляторов не имеют наглядной физической интерпретации. Как правило, такие модели учитывают, что действительная ϵ_{re} и мнимая ϵ_{im} части диэлектрической функции взаимосвязаны через соотношение Крамерса — Кронига:

$$\epsilon_{re}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \nu p \int_0^\infty \frac{E' \epsilon_{im}(E')}{E'^2 - E^2} dE'. \quad (8)$$

Классической моделью для описания поглощения в материале стал осциллятор Лоренца [28]:

$$\epsilon_{Lorentz}(E) = \frac{A}{E_0^2 - E^2 + i\Gamma E}. \quad (9)$$

Здесь A — сила осциллятора; E_0 — его центр; Γ — ширина (рис. 2).

Выражение диэлектрической проницаемости для осциллятора Лоренца может быть представлено и в других формах, например:

$$\epsilon_{Lorentz}(E) = \frac{A\Gamma E_0}{E_0^2 - E^2 + i\Gamma E}. \quad (10)$$

В этом представлении A — максимальное значение ϵ_{im} , которое достигается при центральной энергии E_0 .

Если в формуле (9) положить E_0 равным нулю, то результат можно использовать для описания поглощения на свободных электронах. Эту модель называют моделью Друде [29]:

$$\epsilon_{Drude}(E) = \frac{A}{E^2 + i\Gamma E}. \quad (11)$$

Такая модель описывает взаимодействие изменяющихся во времени электрических полей со свободными носителями, которые свободно перемещаются в проводящих материалах. Модель хорошо описывает экспериментально наблюдаемое поглощение света на носителях заряда в металлах, сильно легированных полупроводниках и прозрачных проводящих оксидах.

Преобразование формулы (11) позволяет выразить ϵ_{Drude} через оптическое удельное сопротивление ρ_{opt} и среднее время рассеяния τ , а также через оптическую концентрацию электронов N_{opt} , оптическую подвижность носителей μ_{opt} и эффективную массу m^* [30]:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Drude}(E) &= \frac{-\hbar^2}{\epsilon_0 \rho_{opt} (\tau E^2 + i\hbar E)} = \\ &= \frac{-\hbar^2 q^2 N_{opt} \mu_{opt}}{\epsilon_0 (\mu_{opt} m_e m^* E^2 + iq\hbar E)} \end{aligned} \quad (12)$$

где $\hbar$ — приведенная постоянная Планка ($\hbar = 6.582 \times 10^{-16}$ эВ·с); ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{М}}$); q — элементарный заряд ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл); m_e — масса электрона ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг).

Таким образом, выражение (12) позволяет измерить электрофизические характеристики материала оптическими методами.

Для оценки электрофизических характеристик полупроводников может быть применено выражение, которое предложил Я. Тауц, для мнимой части диэлектрической функции над краем запрещенной зоны E_g [31, 32]:

$$\epsilon_{im}(E) \sim \frac{(E - E_g)^2}{E^2}. \quad (13)$$

Из выражения (13) видно, что при энергиях менее E_g мнимая часть диэлектрической функции равна нулю. Это можно использовать при

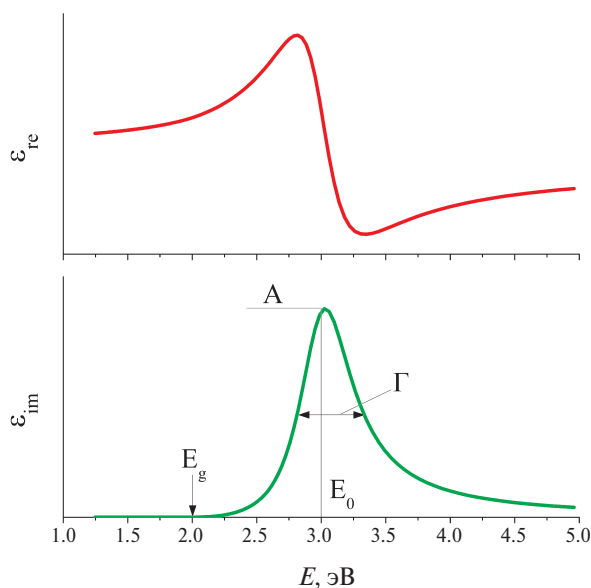


Рис. 3. Действительная и мнимая части осциллятора Тауца — Лоренца с центром $E_0 = 3$, шириной $\Gamma = 0.5$, амплитудой $A = 25$ и оптической энергией запрещенной зоны $E_g = 2$.

определении оптической запрещенной зоны по коэффициентам прямой в координатах $\{(kE)^{1/2}; E\}$, где k — показатель поглощения пленки [33].

Подход Тауца был развит в работе [34], в которой были получены формулы для коэффициента преломления и поглощения таких сред. Подход в дальнейшем был применен, например, для описания аморфных алмазоподобных углеродных пленок [35]. Сложности с применением данного подхода связаны с ограниченным диапазоном применимости модели по энергиям, кроме того, части значение “оптической” ширины запрещенной зоны отличается от измеренного электрофизическими методами.

Существуют подходы, основанные на учете плотности состояний над границей запрещенной зоны (см. выражение (13)) для осциллятора Лоренца, известные как осциллятор Тауца—Лоренца [36]:

$$\epsilon_{TLim} = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \times \frac{1}{E}, & E > E_g; \\ 0, & E \leq E_g. \end{cases} \quad (14)$$

Этот осциллятор имеет четыре свободных параметра: амплитуда A , резонансная энергия E_0 , ширина C , энергия запрещенной зоны E_g (рис. 3). Осциллятор Тауца—Лоренца, в отличие от осциллятора Лоренца, задает асимметричную форму для ϵ_{im} . Он достаточно точно описывает диэлектрическую функцию многих аморфных материалов и имеет

очень низкие значения среднеквадратичных ошибок (MSE) (см. формулу (3)) при подгонке в сравнении с другими моделями.

Уравнение (14) описывает мнимую часть диэлектрической функции, а действительная часть ϵ_{TLre} через соотношение Крамерса—Кронига (см. формулу (8)) может быть получена аналитически [21].

Для реальных сред зависимость диэлектрической проницаемости от длины волны может определяться суперпозицией выражений отдельных моделей. В разных диапазонах длин волн реализуются различные механизмы поглощения. Это учитывает распространенная на практике модель Друде — Лоренца, которая записывается в общем виде следующим образом:

$$\epsilon(E) = \epsilon(\infty) + \epsilon_{Drude}(E) + \sum_i \epsilon_{Lorentzi}(E),$$

где $\epsilon(\infty)$ — диэлектрическая проницаемость при бесконечной энергии; ϵ_{Drude} — осциллятор Друде (см. выражение (12)); $\epsilon_{Lorentz}$ — осцилляторы Лоренца (см. формулы (9), (10)).

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Обработка данных измерений методом спектральной эллипсометрии относится к тем вычислительным задачам в физике, которые либо приводят к очень ресурсозатратным расчетам, либо могут требовать участия оператора (эксперта) и с трудом поддаются автоматизации. Эти трудности определяют значительные возможности применения продвинутых технологий обработки данных, которые существуют в этой области. При этом возможно как достижение более высокой производительности расчетов, так и качественные изменения, т.е. решение задач, которые принципиально были при применении классических подходов к оптимизации. В настоящем разделе будут описаны различные подходы, объединенные идеей применения машинного обучения к плохо обусловленным и некорректно поставленным задачам обработки спектральных данных, в том числе данных спектральной эллипсометрии.

Известны подходы, основанные на корректировке и дополнении (augmentation) эллипсометрических данных с целью улучшить статистические характеристики ошибки измерений [37], основанные на различных статистических подходах. Хотя в [37] продемонстрировано снижение дисперсии оценок, однако сами значения и коэффициент детерминации R^2 остались практически неизменными. Очевидно, что одних статистических подходов для обработки данных недостаточно и нужны методы, допускающие получение дополнительной информации по результатам измерений с применением более глубокой обработки данных.

Машинное обучение (ML) — процесс внедрения алгоритмов, предназначенных для быстрого извлечения информации из данных [38]. Алгоритмы машинного обучения строят модель на основе экспериментальных данных, чтобы делать прогнозы или принимать решения без использования явно запрограммированного алгоритма. Метод становится все более распространенным в таких областях, как компьютерное зрение (CV), обработка естественного языка (NLP) и биоинформатика. Он уже был применен для анализа данных комбинационного рассеяния света [39], данных Фурье инфракрасной спектроскопии (FTIR spectroscopy) [40], дифракции рентгеновских лучей (XRD) [41], для моделирования технологических процессов, например атомно-слоевого осаждения [42].

Самые распространенные классы задач, для которых эффективно машинное обучение, — это задачи классификации и регрессии. Классификационные модели используются для разделения данных на группы или классы, а регрессионные модели — для предсказания значений переменных.

Распространены подходы машинного обучения следующих видов: статистические методы, деревья решений, нейронные сети, сверточные сети (CNN) [43], многослойные перцептроны (MLP) [44] и т.д. Известны и так называемые многослойные подходы, например глубокое обучение (DL) [45], которое использует нейронные сети для анализа больших объемов данных и принятия решений. Глубокое обучение может быть использовано для создания систем распознавания образов, таких как систем распознавания речи, компьютерного зрения и многих других приложений.

Обратная задача эллипсометрии является некорректно поставленной в смысле неоднозначности и устойчивости ее решения [7]. В настоящее время для обеспечения физически обоснованных результатов необходимо вмешательство хорошо обученного человека с большим опытом работы с моделями, описанными в предыдущем разделе, обладающего априорной информацией о структуре исследуемых образцов. Известна также проблема, связанная с выбором начальных значений (initial guess) для задач оптимизации, — в зависимости от выбранной начальной точки, а в результате оптимизации алгоритм сходится к разным, возможно неоптимальным решениям (локальные минимумы). При этом не удастся гарантировать достижение глобального минимума. Применение машинного обучения могло бы значительно упростить проведение эллипсометрических измерений в многослойных структурах, метаматериалах, материалах с неизвестными дисперсионными соотношениями в рамках безмодельного подхода.

В работе [12] авторы на основе CNN и MLP разработали модель SUNDAL, предназначенную для получения оптических характеристик тонких поглощающих пленок. Она была обучена на

небольшом сгенерированном наборе данных, основанном на оптических базах данных [46, 47], которые включают в себя около 200 материалов. Предложенная модель состоит из двух блоков, первый из которых решает обратную задачу эллипсометрии, а второй — прямую. В этой работе, помимо основных параметров — эллипсометрических углов ψ и Δ , авторы дополняют данные эллипсометрии спектрами пропускания T и отражения R , чтобы получить более точные физические параметры пленки, а именно, спектры коэффициентов преломления n , поглощения k и толщину d . Измерения оптического пропускания представляют собой сложную задачу для непрозрачных подложек. Недостатком такого подхода является то, что возможность измерения коэффициентов отражения и пропускания редко реализуется в коммерчески доступных эллипсометрах и, как правило, технологически нереализуема в условиях измерений *in situ*. Отметим также, что в работе [12] использован диапазон длин волн от 500 до 1000 нм. Как правило, сильное поглощение происходит в коротковолновом диапазоне, поэтому применимость такого подхода для поглощающих пленок неочевидна.

Спектры показателей преломления и поглощения веществ для разных материалов микроэлектроники в видимом диапазоне характеризуются большим разнообразием, и разработка “универсальной модели” для работы с любыми материалами сопряжена со значительными методологическими трудностями. Известны примеры [48] сильной зависимости получаемых оптических характеристик от технологических условий формирования пленок, поэтому возникает необходимость разработки вычислительно эффективных подходов для моделирования неизвестных оптических спектров веществ в условиях измерений *in situ* в реальном времени.

В работе [13] авторы предложили модели глубокого обучения (DL) для определения коэффициента отражения и преломления для изотропных образцов пленок GST (Ge—Sb—Te) и для образцов дихалькогенидов переходных металлов на примере пленок MoS₂ с сильной анизотропией, вызванной их слоистой кристаллической структурой. Для обучения были смоделированы наборы данных в небольшом диапазоне толщин. Результаты [13], полученные для GST с помощью DL, сравнивали с традиционной подгонкой модели Тауца—Лоренца с одним осциллятором. Модель тестировалась на 177 образцах. Оказалось, что результат подгонки методом DL почти в 10 раз лучше по функции потерь, чем при подгонке моделью только с одним осциллятором Тауца—Лоренца. Достоинством примененного метода является экономия вычислительных ресурсов, затраты времени для анализа полного набора образцов составили менее 1 с, что примерно в 1000 раз превосходит традиционный подход по эффективности вычислений. Другая модель в этой же работе

[13] была применена для измерения двух компонент показателя преломления двумерного материала: 1) лежащей в плоскости образца n_o ; 2) компоненты по направлению нормали к плоскости n_e для пленки MoS_2 . Результаты показали высокую точность для определения n_o и низкую для n_e . Поэтому в данном случае DL не дает преимуществ в точности или скорости расчета.

Спектральная эллипсометрия применима для других прикладных задач, одной из которых является мониторинг *is situ* процессов ALD и других процессов формирования тонких пленок. Если дисперсионные соотношения n и k пленок и подложек для подгонки известны априори, то с помощью алгоритмов машинного обучения возможно прямое определение толщины пленки из данных спектральной эллипсометрии. В работе [14] авторы применили алгоритмы машинного обучения, такие как метод k -ближайших соседей [49], метод опорных векторов [50], метод случайного леса [51], дерево решений [52] и логистическая регрессия [53] для определения толщин пленок ZnO . Авторы применили к обучению задачу классификации для определения толщины пленки, при этом изучались только толщины, выражаемые целыми числами (в нанометрах). Современные эллипсометры обладают высокой разрешающей способностью по толщине пленки 0.1 нм, поэтому данный подход вызывает много вопросов, как и корректность метода дискретной классификации применительно к непрерывной величине.

Естественные ограничения подходов, основанных на априорном применении физической или феноменологической модели преломления и поглощения в пленке, очевидны. В случае когда физические предположения, лежащие в основе модели, не выполняются, никакой подбор коэффициентов не позволяет рассчитывать на состоятельную оценку оптических характеристик пленки. Этого недостатка лишен безмодельный подход. В частности, в работе [54] было показано, что безмодельный подход, позволяет обнаруживать отклонения от оптимального технологического процесса на всей поверхности пластины или на отдельных ее участках в задачах контроля технологических процессов. Кроме того, сочетание этого метода с алгоритмом машинного обучения, построенным в виде классификатора изображений, может позволить автоматически обнаруживать отклонения технологического процесса с очень высокой точностью. Комбинированный подход может быть применен к другим оптическим методам, традиционно используемым для контроля физических дефектов пластин.

В работе [55] исследованы возможности спектральной эллипсометрии для анализа влияния температуры и времени отжига на размер зерен меди и размер дефектов ее осаждения в задачах технологии создания вертикальных электрических соединений (through-silicon vias). Известно, что надежность таких

структур в сильной степени определяется отсутствием технологических дефектов, таких как высокое остаточное механическое напряжение, выдавливание (extrusion), растрескивание (cracking), расслоение (delamination) и др. Была разработана модель DL, которая обрабатывала элементы матрицы Мюллера и позволяла находить и различать топологию дефектов с точностью 99%, а также определять положение границы материала с точностью до 1 нм.

Другим естественным ограничением классических методов оптимизации является то, что размерность пространства, на котором определена целевая функция, подлежащая минимизации, равна числу неизвестных переменных. На практике число неизвестных редко превосходит 10. В то же время существуют задачи контроля приборных структур, в которых прямой подход потребовал бы измерения десятков параметров. Такой задачей, например, является задача контроля толщин слоев в многослойной структуре устройств памяти 3D NOT-AND (3D-NAND). В отличие памяти 2D-NAND, в которой ячейки размещаются горизонтально, рядом друг с другом, в 3D-NAND ячейки располагаются вертикально, образуя стек с числом ячеек, которое может быть более 100. Такой подход позволяет значительно экономить площадь чипа и повысить компактность и надежность получаемых элементов памяти. При производстве таких приборов требуются неразрушающие методы контроля разброса толщин слоев в многослойных структурах Si/poly-Si. Препятствием к реализации такого контроля методом эллипсометрии является отсутствие устойчивого решения задачи эллипсометрии для системы, имеющей много неизвестных параметров. Этот недостаток был преодолен в работе [56], в которой исследовались многослойные структуры, состоящие из чередующихся слоев Si_3N_4 и SiO_2 . Общее количество слоев составляло приблизительно 200 при общей толщине около 5.5 мкм. Измерения каждого образца проводились на спектральном эллипсометре и спектральном рефлектометре, с применением алгоритма, основанного на линейной регрессии для определения толщины каждого слоя. При формировании обучающей выборки кроме эллипсометрических и рефлектометрических измерений для использования в качестве референса толщин использовались результаты измерения, выполненные на поперечных сколах исследуемых образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. В результате не удалось получить однозначной интерпретации данных для независимого контроля слоев с большим разбросом значений функции ошибок от слоя к слою. Это связано как с низкой точностью процесса нанесения и измерения толщин слоев, так и с ограниченным набором данных для обучения. Тем не менее в работе удалось построить надежную модель для обнаружения брака с отличающейся толщиной одного из слоев (outliers).

Машинное обучение может быть применено не только к спектральной эллипсометрии, но и к другим оптическим методам, основанным на использовании моделей в целях интерпретации измеренных данных для многослойных структур [57], в том числе рамановская спектроскопия.

В работе [58] предложена экспресс-модель для определения толщины по результатам измерения оптических измерений коэффициента отражения и прохождения в видимом и УФ-диапазоне. Модель обучения основана на применении нескольких слоев CNN и MLP. Полученные результаты имели погрешность около 10% для пленок толщиной от 10 нм до 2 мкм. Оптимизированный процесс измерения занимает около 2 с, с учетом регистрации спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эллипсометрия является точным и неразрушающим методом характеристики структур и материалов микроэлектроники. Хотя решение прямой задачи эллипсометрии — предсказания эллипсометрических параметров по известным характеристикам структуры — не представляет вычислительных трудностей, обратная задача, особенно при многих неизвестных, не является корректно поставленной. В таком случае важным является применение физически обоснованных моделей спектров оптических констант исследуемых материалов, что позволяет свести определение оптических характеристик материала к определению нескольких констант. В обзоре были рассмотрены модельные подходы для решения задач спектральной эллипсометрии, основанные на использовании дисперсионных соотношений в моделях Коши, Лоренца, Друде и Тауца—Лоренца. Также описана основная подходы и перспективы развития безмодельного подхода, основанного на использовании машинного обучения, которое может значительно ускорить и упростить определение оптических характеристик для многослойных структур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН по программе № FFNN-2022-0019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Drude P.* Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes am Antimonglanz // *Annalen der Physik und Chemie*. Wiley. 1888. V. 270(7). P. 489–531.

2. *Rothen A.* The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films // *Review of Scientific Instruments*. AIP Publishing. 1945. V. 16(2). P. 26–30.
3. *Chen S. et al.* On the anomalous optical conductivity dispersion of electrically conducting polymers: ultra-wide spectral range ellipsometry combined with a Drude — Lorentz model // *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry (RSC). 2019. V. 7(15). P. 4350–4362.
4. *Мяконьких А.В., Смирнова Е.А., Клементе И.Э.* Применение методаспектральной эллипсометрии для исследования процессов атомно-слоевого осаждения // *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 4. С. 264–273. [*Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Clemente I.E.* Application of the spectral ellipsometry method to study the processes of atomic layer deposition // *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50(4). P. 230–238.]
5. *Clemente I.E., Miakonkikh A.V.* Application of spectral ellipsometry to in situ diagnostics of atomic layer deposition of dielectrics on Silicon and AlGaIn // *SPIE Proceedings* / ed. V. F. Lukichev, K. V. Rudenko. SPIE, 2016.
6. *Langereis E. et al.* In situspectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition // *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing. 2009. V. 42(7). P. 073001.
7. *Гайдукасов Р.А., Мяконьких А.В., Руденко К.В.* Применение метода регуляризации Тихонова в задачах эллипсометрической порометрии low-k диэлектриков // *Микроэлектроника*. 2022. Т. 51. № 4. С. 243–254 [*Gaidukasov R.A., Myakon'kikh A.V., Rudenko K.V.* Application of the Tikhonov Regularization Method in Problems of Ellipsometric Porometry of Low-K Dielectrics // *Russian Microelectronics*. Pleiades Publishing Ltd. 2022. V. 51(4). P. 199–209.]
8. *Archer R.J.* Determination of the Properties of Films on Silicon by the Method of Ellipsometry // *Journal of the Optical Society of America*. The Optical Society. 1962. V. 52(9). С. 970.
9. *Орликовский А.А., Руденко К.В.* Диагностика *in situ* плазменных технологических процессов микроэлектроники: современное состояние и ближайшие перспективы. Часть III // *Микроэлектроника*. 2001. Т. 30. № 5. С. 275–294. [*Orlikovskii A.A., Rudenko K.V.* In situ diagnostics of plasma processes in microelectronics: The current status and immediate prospect. Part III // *Russian Microelectron*. 2001. V. 30. P. 275–294.]
10. *Поляк Б.Т.* Введение в оптимизацию. 1983. [*Polyak B.T.* Introduction to optimization. 1983.]
11. *Nelder J.A., Mead R.A.* Simplex Method for Function Minimization // *Computer Journal*. 1965. V. 7. P. 308–313.
12. *Liu J. et al.* Machine learning powered ellipsometry // *Light Sci Appl*. 2021. V. 10(1). P. 55.
13. *Li Y. et al.* Deep Learning for Rapid Analysis of Spectroscopic Ellipsometry Data // *Advanced Photonics Research*. 2021. V. 2(12). P. 2100147.
14. *Arunachalam A. et al.* Machine learning approach to thickness prediction from in situ spectroscopic ellipsometry data for atomic layer deposition processes // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2022. V. 40(1). P. 012405.
15. *Alcaire T. et al.* Spectroscopic Ellipsometry Imaging for Process Deviation Detection via Machine Learning Approach // 2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC). IEEE, 2020.

16. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and polarized light // North Holland Personal Library. Amsterdam. 1977.
17. *Born M., Wolf E.* Principles of Optics. 7th Edition. 1997.
18. *Jellison G.E., Modine F.A.* Handbook of Ellipsometry ed. H.G. Tompkins and E.A. Irene // Springer. New York. 2005. Chap. 6.
19. *Woollam J.A.* Complete EASE Software Manual for Spectroscopic Ellipsometer ver. 6.
20. *Fujiwara H., Collins R.W.* Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics. Volume 1. Fundamental Principles and Solar Cell Characterization-Springer.
21. *Cauchy L.* Bull. Des. Sc. Math. 1830. V. 14(9).
22. *Urbach F.* The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Phys. Rev. 1953. V. 92(5). P. 1324–1324.
23. *Sellmeier W.* Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien // Ann. Phys. Chem. 1872. V. 223(11). P. 386–403.
24. *Lee H.W.* The Hartmann formula for the dispersion of glass // Transactions of the Optical Society. IOP Publishing. 1926. V. 28(3). P. 161–167.
25. *Conrady A.E.* Applied Optics and Optical Design. 1985.
26. *Briot M.* Essai sur la théorie mathématique de la lumière // Paris, Mallet-Bachelier. Harvard University. 1864.
27. *Cardona M.P.Yu.* Fundamentals of Semiconductors // Springer Berlin Heidelberg. 2005.
28. *Wooten F.* Optical Properties of Solids // Academic Press. New York. 1972.
29. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics, 5th ed. // Wiley. New York. 1976.
30. *Tiwald T.E. et al.* Application of IR variable angle spectroscopic ellipsometry to the determination of free carrier concentration depth profiles // Thin Solid Films. 1998. V. 313–314. P. 661–666.
31. *Tauc J.* Amorphous and Liquid Semiconductors // Plenum. New York. 1974.
32. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Stat. Sol. (b). 1966. V. 15(2). P. 627–637.
33. *Швец В.А., Гриценко Д.В., Алиев В.Ш. и др.* Дисперсия оптических констант тонких аморфных пленок Ta₂O₅ по данным спектроскопии // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 5. С. 352 Mallet-Bachelier 358. [*Shvets V.A. et al.* Uniformity of Optical Constants in Amorphous Ta₂O₅ Thin Films as Measured by Spectroscopic Ellipsometry // Russian Microelectronics. 2004. V. 33. No. 5. P. 285–291.]
34. *Forouhi A.R., Bloomer I.* Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics // Phys. Rev. B. 1986. V. 34(10). P. 7018–7026.
35. *McGahan W.A., Woollam J.A.* Optical Characterization and Modeling of Amorphous Hydrogenated Carbon Films // MRS Proc. 1994. V. 349.
36. *Jellison G.E.Jr., Modine F.A.* Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69(3). P. 371–373.
37. *Kim I. et al.* Optical spectrum augmentation for machine learning powered spectroscopic ellipsometry // Opt. Express. 2022. V. 30(10). P. 16909.
38. *Sarker I.H.* Machine Learning: Algorithms, Real-World Applications and Research Directions // SN COMPUT. SCI. 2021. V. 2(3).
39. *Lussier F. et al.* Deep learning and artificial intelligence methods for Raman and surface-enhanced Raman scattering // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2020. V. 124. P. 115796.
40. *Enders A.A. et al.* Functional Group Identification for FTIR Spectra Using Image-Based Machine Learning Models // Anal. Chem. 2021. V. 93(28). P. 9711–9718.
41. *Park W.B. et al.* Classification of crystal structure using a convolutional neural network // Int Union Crystallogr J. 2017. V. 4(4). P. 486–494.
42. *Yanguas-Gil A., Elam J.W.* Machine learning and atomic layer deposition: Predicting saturation times from reactor growth profiles using artificial neural networks // Journal of Vacuum Science and Technology A. 2022. V. 40(6). P. 062408.
43. *LeCun Y. et al.* Backpropagation Applied to Handwritten Zip Code Recognition // Neural Computation. MIT Press — Journals. 1989. V. 1(4). P. 541–551.
44. *Ивахненко А.Г., Лана В.Г.* Кибернетические предсказывающие устройства. 1965. [*Ivakhnenko A.G., Lapa V.G.* Cybernetic predictive devices. 1965]
45. *Dechter R.* Learning While Searching in Constraint-Satisfaction-Problems // Proceedings of the 5th National Conference on Artificial Intelligence. Philadelphia, PA, August 11–15, 1986. Volume 1: Science.
46. *Palik E.D.* Handbook of Optical Constants of Solids // Academic Press, San Diego. 1985.
47. *Optical Data from Sopra SA.* <http://www.spectra.com/sopra.html>.
48. *Langereis E. et al.* In situspectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42(7). P. 073001.
49. *Fix E., Hodges J.L.* Discriminatory Analysis. Nonparametric Discrimination: Consistency Properties International Statistical Review / Revue Internationale de Statistique. 1989. V. 57(3). P. 238.
50. *Cortes C., Vapnik V.* Support-vector networks // Mach Learn. 1995. V. 20(3). P. 273–297.
51. *Tin Kam Ho.* The random subspace method for constructing decision forests IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell. 1998. V. 20(8). P. 832–844.
52. *Von Winterfeldt D., Edwards W.* Decision Analysis and Behavioral Research // Cambridge University Press. 1986
53. *Tolles J., Meurer W. J.* Logistic Regression // JAMA. 2016. V. 316(5). P. 533.
54. *Alcaire T. et al.* On the Fly Ellipsometry Imaging for Process Deviation Detection // IEEE Trans. Semicond. Manufact. 2022. V. 35(3). P. 432–438.
55. *Sun Q. et al.* Nondestructive monitoring of annealing and chemical-mechanical planarization behavior using ellipsometry and deep learning // Microsyst Nanoeng. 2023. V. 9(1).
56. *Kwak H. et al.* Non-destructive thickness characterisation of 3D multilayer semiconductor devices using optical spectral measurements and machine learning // Light: Advanced Manufacturing. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences. 2021. V. 2(1). P. 9.
57. *Kwak H., Kim J.* Semiconductor Multilayer Nanometrology with Machine Learning // Nanomanufacturing and Metrology. Springer Science and Business Media LLC. 2023. V. 6(1).
58. *Tian S.I.P. et al.* Rapid and Accurate Thin Film Thickness Extraction via UV–Vis and Machine Learning // 2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE. 2020.

APPLICATION OF SPECTRAL ELLIPSOMETRY FOR DIELECTRIC, METAL AND SEMICONDUCTOR FILMS IN MICROELECTRONICS TECHNOLOGY

© 2024 R. A. Gaidukasov^a, *, A. V. Miakonkikh^a

^aValiev institute of physics and technology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: gaidukasov.r@gmail.com

The article reviews model-based and model-free approaches to solving problems of spectral ellipsometry related to the measurement of thicknesses and optical parameters of thin layers of dielectrics, metals and semiconductors in microelectronics application. Model-based approaches employ a priori information about the dispersion relation in form of the Cauchy, Drude, Drude—Lorentz and Tautz—Lorentz. Model-free approaches can use any smooth multivariate functional dependence describing a smooth spectral curve. Also, machine learning can be used to implement the model-free approach, which is well suited for determining the thickness of multilayer structures and their optical characteristics and allows to significantly increase the speed of data processing.

Keywords: spectral ellipsometry, data processing, inverse problems, optimization methods, machine learning, deep learning

REFERENCES

1. *Drude P.* Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes am Antimonglanz // *Annalen der Physik und Chemie*. Wiley. 1888. V. 270(7). P. 489–531.
2. *Rothen A.* The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films // *Review of Scientific Instruments*. AIP Publishing. 1945. V. 16(2). P. 26–30.
3. *Chen S. et al.* On the anomalous optical conductivity dispersion of electrically conducting polymers: ultra-wide spectral range ellipsometry combined with a Drude — Lorentz model // *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry (RSC). 2019. V. 7(15). P. 4350–4362.
4. *Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Clemente I.E.* Application of the spectral ellipsometry method to study the processes of atomic layer deposition // *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50(4). P. 230–238.
5. *Clemente I.E., Miakonkikh A.V.* Application of spectral ellipsometry to in situ diagnostics of atomic layer deposition of dielectrics on Silicon and AlGaIn // *SPIE Proceedings* / ed. V.F. Lukichev, K.V. Rudenko. SPIE, 2016.
6. *Langereis E. et al.* In situspectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition // *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing. 2009. V. 42(7). P. 073001.
7. *Gaidukasov R.A., Myakon'kikh A.V., Rudenko K.V.* Application of the Tikhonov Regularization Method in Problems of Ellipsometric Porometry of Low-K Dielectrics // *Russian Microelectronics*. Pleiades Publishing Ltd. 2022. V. 51(4). P. 199–209.
8. *Archer R.J.* Determination of the Properties of Films on Silicon by the Method of Ellipsometry // *Journal of the Optical Society of America*. The Optical Society. 1962. V. 52(9). C. 970.
9. *Orlikovskii A.A., Rudenko K.V.* In situ diagnostics of plasma processes in microelectronics: The current status and immediate prospect. Part III // *Russian Microelectron*. 2001. V. 30. P. 275–294.
10. *Polyak B.T.* Introduction to optimization. 1983.
11. *Nelder J.A., Mead R.A.* Simplex Method for Function Minimization // *Computer Journal*. 1965. V. 7. P. 308–313.
12. *Liu J. et al.* Machine learning powered ellipsometry // *Light Sci Appl*. 2021. V. 10(1). P. 55.
13. *Li Y. et al.* Deep Learning for Rapid Analysis of Spectroscopic Ellipsometry Data // *Advanced Photonics Research*. 2021. V. 2(12). P. 2100147.
14. *Arunachalam A. et al.* Machine learning approach to thickness prediction from in situ spectroscopic ellipsometry data for atomic layer deposition processes // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2022. V. 40(1). P. 012405.
15. *Alcaire T. et al.* Spectroscopic Ellipsometry Imaging for Process Deviation Detection via Machine Learning Approach // 2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC). IEEE.
16. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and polarized light // North Holland Personal Library. Amsterdam. 1977.
17. *Born M., Wolf E.* Principles of Optics. 7th Edition. 1997.
18. *Jellison G.E., Modine F.A.* Handbook of Ellipsometry ed. H.G. Tompkins and E.A. Irene // Springer. New York. 2005. Chap. 6.
19. *Woollam J.A.* Complete EASE Software Manual for Spectroscopic Ellipsometer ver. 6.
20. *Fujiwara H., Collins R.W.* Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics. Volume 1. Fundamental Principles and Solar Cell Characterization—Springer.
21. *Cauchy L.* Bull. Des. Sc. Math. 1830. V. 14(9).
22. *Urbach F.* The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Phys. Rev.* 1953. V. 92(5). P. 1324–1324.
23. *Sellmeier W.* Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren

- Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien // *Ann. Phys. Chem.* 1872. V. 223(11). P. 386–403.
24. Lee H.W. The Hartmann formula for the dispersion of glass // *Transactions of the Optical Society*. IOP Publishing. 1926. V. 28(3). P. 161–167.
 25. Conrady A.E. *Applied Optics and Optical Design*. 1985.
 26. Briot M. *Essai sur la théorie mathématique de la lumière* // Paris, Mallet-Bachelier. Harvard University. 1864.
 27. Cardona M.P.Yu. *Fundamentals of Semiconductors* // Springer Berlin Heidelberg. 2005.
 28. Wooten F. *Optical Properties of Solids* // Academic Press. New York. 1972.
 29. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. // Wiley. New York. 1976.
 30. Tiwald T.E. et al. Application of IR variable angle spectroscopic ellipsometry to the determination of free carrier concentration depth profiles // *Thin Solid Films*. 1998. V. 313–314. P. 661–666.
 31. Tauc J. *Amorphous and Liquid Semiconductors* // Plenum. New York. 1974.
 32. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1966. V. 15(2). P. 627–637.
 33. Shvets V.A. et al. Uniformity of Optical Constants in Amorphous Ta₂O₅ Thin Films as Measured by Spectroscopic Ellipsometry // *Russian Microelectronics*. 2004. V. 33(5). P. 285–291.
 34. Forouhi A.R., Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34(10). P. 7018–7026.
 35. McGahan W.A., Woollam J.A. Optical Characterization and Modeling of Amorphous Hydrogenated Carbon Films // *MRS Proc.* 1994. V. 349.
 36. Jellison G.E.Jr., Modine F.A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69(3). P. 371–373.
 37. Kim I. et al. Optical spectrum augmentation for machine learning powered spectroscopic ellipsometry // *Opt. Express*. 2022. V. 30(10). P. 16909.
 38. Sarker I.H. Machine Learning: Algorithms, Real-World Applications and Research Directions // *SN COMPUT. SCI.* 2021. V. 2(3).
 39. Lussier F. et al. Deep learning and artificial intelligence methods for Raman and surface-enhanced Raman scattering // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. V. 124. P. 115796.
 40. Enders A.A. et al. Functional Group Identification for FTIR Spectra Using Image-Based Machine Learning Models // *Anal. Chem.* 2021. V. 93(28). P. 9711–9718.
 41. Park W.B. et al. Classification of crystal structure using a convolutional neural network // *Int Union Crystallogr J.* 2017. V. 4(4). P. 486–494.
 42. Yanguas-Gil A., Elam J.W. Machine learning and atomic layer deposition: Predicting saturation times from reactor growth profiles using artificial neural networks // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2022. V. 40(6). P. 062408.
 43. LeCun Y. et al. *Backpropagation Applied to Handwritten Zip Code Recognition* // *Neural Computation*. MIT Press — Journals. 1989. V. 1(4). P. 541–551.
 44. Ivakhnenko A.G., Lapa V.G. *Cybernetic predictive devices*. 1965.
 45. Dechter R. Learning While Searching in Constraint-Satisfaction-Problems // *Proceedings of the 5th National Conference on Artificial Intelligence*. Philadelphia, PA, August 11–15, 1986. Volume 1: Science.
 46. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press. San Diego. 1985.
 47. Optical Data from Sopra SA. <http://www.sspectra.com/sopra.html> Langereis E. et al. In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42(7). P. 073001.
 48. Fix E., Hodges J.L. Discriminatory Analysis. Nonparametric Discrimination: Consistency Properties International Statistical Review / *Revue Internationale de Statistique*. 1989. V. 57(3). P. 238.
 49. Cortes C., Vapnik V. Support-vector networks // *Mach Learn.* 1995. V. 20(3). P. 273–297.
 50. Tin Kam Ho. The random subspace method for constructing decision forests IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell. 1998. V. 20(8). P. 832–844.
 51. Von Winterfeldt D., Edwards W. *Decision Analysis and Behavioral Research* // Cambridge University Press. 1986
 52. Tolles J., Meurer W.J. Logistic Regression // *JAMA*. 2016. V. 316(5). P. 533.
 53. Alcaire T. et al. On the Fly Ellipsometry Imaging for Process Deviation Detection // *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* 2022. V. 35(3). P. 432–438.
 54. Sun Q. et al. Nondestructive monitoring of annealing and chemical-mechanical planarization behavior using ellipsometry and deep learning // *Microsyst Nanoeng.* 2023. V. 9(1).
 55. Kwak H. et al. Non-destructive thickness characterisation of 3D multilayer semiconductor devices using optical spectral measurements and machine learning // *Light: Advanced Manufacturing*. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences. 2021. V. 2(1). P. 9.
 56. Kwak H., Kim J. *Semiconductor Multilayer Nanometrology with Machine Learning* // *Nanomanufacturing and Metrology*. Springer Science and Business Media LLC. 2023. V. 6(1).
 57. Tian S.I.P. et al. Rapid and Accurate Thin Film Thickness Extraction via UV–Vis and Machine Learning // 2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE. 2020.

УДК 621.377.622

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ОТКРЫТЫХ “СЭНДВИЧ”-СТРУКТУР $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$

© 2024 г. Е. С. Горлачев^а, *, В. М. Мордвинцев^а, С. Е. Кудрявцев^а^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

*E-mail: egorlachev@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Исследовались процессы электроформовки и функционирования в вакууме мемристоров (элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти) на основе открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$. Результаты экспериментов показали, что, во-первых, данные структуры с верхним молибденовым электродом характеризуются более высокими величинами начальной проводимости, чем ранее исследованные структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. Во-вторых, для структур с Mo оказалось возможным снижение напряжения электроформовки до величин 6–8 В, что практически в два раза ниже, чем для структур с W в тех же экспериментальных условиях. Это повышает надежность функционирования элементов памяти, минимизируя вероятность пробоя. Эксперименты с предварительным термическим отжигом открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ в безмасляном вакууме показали, что при этом в структурах сохранялась высокая начальная проводимость, но уже не проходила полноценная электроформовка. На основании полученных результатов был предложен механизм появления высокой встроенной проводимости для открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$, в основе которого лежит перенос атомов молибдена через травитель на открытый торец SiO_2 при его формировании.

Ключевые слова: мемристор, элемент памяти, открытая “сэндвич”-структура, молибден, электроформовка, вакуум, термический отжиг

DOI: 10.31857/S0544126924010086

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перед микроэлектроникой стоят новые задачи, связанные как с обработкой и хранением все более увеличивающихся массивов информации, так и с новыми техническими принципами в высокопроизводительных вычислениях, в то время как стандартная кремниевая КМОП-технология (в том числе флеш-память) практически достигла своего теоретического предела. Одним из перспективных новых элементов микроэлектроники в этой связи выступает мемристор, т.е. элемент энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, в которой информация, в отличие от флеш-памяти, кодируется не зарядом подзатворного диэлектрика, а величиной его сопротивления [1–4]. Переключение между высокопроводящим состоянием (“включенным”) и низкопроводящим (“выключенным”) в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) называют мемристорным эффектом [3]. Этот принцип функционирования заведомо приводит

к тому, что информация, кодируемая высоко- или низкопроводящим состоянием, будет энергонезависима, т.е. храниться практически неограниченно долго при отключенном питании устройства, будет устойчива к радиационному воздействию, что выгодно отличает такую память от флеш-памяти. В последнее время все более актуальными становятся нейросети, а поскольку функционирование мемристоров практически аналогично функционированию синапсов, образующих нейросети мозга, то мемристоры становятся крайне актуальными как элементная база для создания нейросетей нового поколения для самообучающихся систем искусственного интеллекта [5–7]. Мемристорный эффект наблюдается в различных диэлектрических тонкопленочных материалах в МДМ-структурах, при этом основной массив последних мировых исследований посвящается поиску оптимального материала диэлектрика, будь то удобные с точки зрения совместимости с традиционной КМОП-технологией оксиды металлов, таких как HfO_x , TaO_x , TiO_x , ZnO_x и др. [8–11], халькогениды металлов

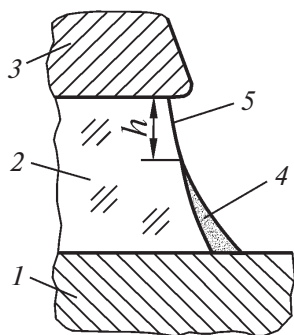


Рис. 1. Схематическое изображение открытой “сэндвич”-МДМ-структуры после выполнения электроформовки: 1 — нижний электрод (TiN); 2 — диэлектрик (SiO_2) толщиной около 20 нм; 3 — верхний электрод (катод) (Mo, W, TiN); 4 — проводящая наноструктура; 5 — изолирующий зазор с переменной шириной $h \approx 1$ нм.

[12], оксиды кремния SiO_x [13–16] или даже органические материалы [17].

Исследуются и структуры со стехиометрическим диоксидом кремния (SiO_2) [18–24], поскольку его применение хорошо согласуется со стандартной кремниевой технологией. Существенной особенностью является то, что в случае SiO_2 необходимо наличие открытого торца пленки SiO_2 [18, 19], поэтому конструкция таких мемристоров представляет собой открытую “сэндвич”-МДМ-структуру. Преимущество их состоит в униполярности такого элемента памяти, когда все управляющие напряжения имеют одну полярность. Критически важным условием изготовления мемристоров на основе открытых “сэндвич”-структур является необходимость относительно длительного процесса электроформовки, когда на структуру подается значительное напряжение (около 10 В), при котором существует заметная вероятность возникновения электрического пробоя. Поэтому большая часть усилий по совершенствованию элементов памяти на таких структурах посвящена исследованию возможностей увеличения эффективности (скорости и надежности) выполнения электроформовки. Одним из направлений при этом является выбор оптимальных материалов электродов МДМ-структуры [24]. В частности, было показано, что замена в обычно используемых структурах $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ материала верхнего электрода с W на Mo может дать целый ряд положительных результатов. В данной работе рассматриваются особенности электроформовки и функционирования элементов памяти на базе открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ с верхним Mo электродом в сравнении с такими же структурами с W электродом.

2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ И ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы с мемристорами (элементами памяти) в виде открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ (рис. 1) изготавливались по отработанной ранее тонкопленочной технологии для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ [20]. Слои МДМ-структур осаждались на окисленную кремниевую пластину методом магнетронного распыления. Для формирования рисунка в них применялись контактная фотолитография и жидкостное травление. Собственно мемристоры, т.е. проводящие наноструктуры с переменным сопротивлением, представляющие собой проводящую среду 4, отделенную от катода 3 изолирующим зазором 5 с переменной нанометровой шириной h [23], образовывались в результате электроформовки на открытом торце слоя SiO_2 между двумя электродами (изолирующей щели). В данной работе использовались образцы с одной кремниевой пластины толщиной SiO_2 21.2 нм. Проводящие дорожки к электродам структур и контактные площадки к чипу с элементами памяти создавались в слое алюминия (на рис. 1 не показан). На одном чипе располагались до 12 мемристоров, на последней операции на цельной кремниевой пластине они защищались слоем фоторезиста. Чипы вырезались из пластины, расклеивались и разваривались в круглые металлоглазанные корпуса. Подробно конструкция открытых “сэндвич”-структур и технология их изготовления описывались ранее [19–23]. В то же время технологии изготовления образцов структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ и $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ несколько различались, что было связано с большей химической активностью Mo по сравнению с W. Если верхнюю пленку алюминия (Al) можно было без проблем селективно протравить от W, то Mo активно стравливался в стандартном кислотном травителе для алюминия. При этом были сильно выражены и электрохимические эффекты. Это потребовало заметного усложнения технологии. Во-первых, был введен дополнительный защитный диэлектрический слой магнетронного диоксида кремния между слоями Mo и Al, который отдельно удалялся после формирования рисунка в слое Al. Во-вторых, была добавлена обращенная фотолитография с тем же рисунком (и фотошаблон), что в слое Al, которая предварительно (перед осаждением Al) формировала окна в защитном слое SiO_2 , необходимые для обеспечения электрического контакта между дорожками Al и электродами МДМ-структуры (слоями TiN и Mo).

Большая часть экспериментов по электроформовке и функционированию элементов памяти выполнялась с использованием установки, собранной на основе вакуумной системы UCSY-4 [21, 22]. На ее фланце была закреплена специально изготовленная вакуумная камера, в которой

размещались исследуемые образцы так, что часть металлостеклянного корпуса с чипом оказывалась внутри вакуумной камеры. Наружные выводы чипа с помощью коммутатора подключались к прибору ИППП-1/2, позволяющему подавать на образец заданные импульсы и измерять соответствующие вольт-амперные характеристики (ВАХ). Экспериментальные исследования проводились в безмасляном высоком вакууме, получаемом при откачке камеры турбомолекулярным насосом до рабочего давления примерно 10^{-2} Па, и после предварительного отжига рабочей камеры 250°C для очистки ее стенок от загрязнений. Часть экспериментов выполнялась в камере с масляным вакуумом, создаваемым механическим и паромасляным насосами.

Непосредственно перед выполнением электроформовки каждой структуры проводилось измерение ее начальной проводимости, которая характеризовалась значением напряжения U_{10} , при котором достигался ток 10 нА. При этом использовалось ограничение тока на уровне 10 нА, чтобы не изменить исходное состояние структуры. Чем меньше была величина U_{10} , тем больше начальная проводимость структуры. Электроформовка элементов памяти проводилась при подаче на структуры треугольных импульсов напряжения амплитудой U_F со скоростью изменения 2 В/с, т.е. в квазистатическом режиме. При выполнении электроформовки и всех последующих измерениях “плюс” напряжения подавался на верхний металлический электрод, что практически гарантировало от случайных электрических пробоев [24]. В экспериментах со структурами $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ U_F составляло от 6 до 10 В. Ток при электроформовке ограничивался на уровне 60 мкА, чтобы дополнительно минимизировать вероятность пробойных явлений. Факт успешного выполнения электроформовки фиксировался по появлению характерных N-образных ВАХ [19] и мемристорного эффекта. При отсутствии электроформовки импульс подавался вновь, а при повторном отрицательном результате его амплитуда увеличивалась (обычно с шагом 2 В). Процедура электроформовки включала в себя так называемую приработку, заключающуюся в подаче на элемент после успешной электроформовки медленного (со скоростью развертки 0.2 В/с) треугольного импульса амплитудой U_{FF} , который стабилизировал функционирование элемента (“прирабатывал” его). Стандартная для данных экспериментов величина U_{FF} составляла 10 В.

Включение отформованных и приработанных элементов памяти, т.е. их перевод в высокопроводящее состояние, проводилось подачей прямоугольных импульсов напряжения амплитудой 5 В и длительностью 30 мс. Ток ограничения при включении составлял 60 мкА, как и при электроформовке. Для контроля функционирования мемристора фиксировалось значение тока i_{ON} при

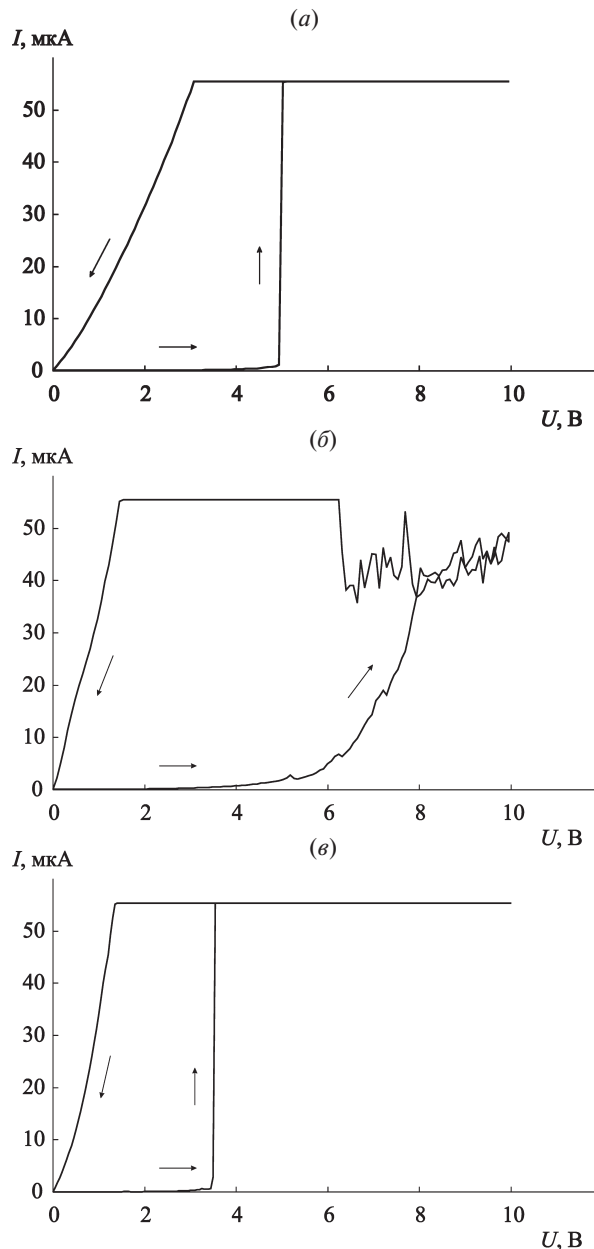


Рис. 2. Типичные ВАХ открытой “сэндвич”-структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ при подаче треугольного импульса с амплитудой 10 В: а — исходное “включенное” состояние; б — успешная электроформовка той же структуры после ее выключения коротким импульсом амплитудой 8 В; в — после приработки структуры импульсом амплитудой 10 В.

напряжении 1 В, определяемое из контрольной ВАХ структуры в интервале 0–1 В с током ограничения 1 мА. Выключение элементов (т.е. их перевод в низкопроводящее состояние) проводилось подачей одиночного прямоугольного импульса длительностью 100 нс с амплитудой 8–10 В с отдельного генератора импульсов, подключаемого к структурам с помощью коммутатора (поскольку прибор ИППП-1/2 не позволяет формировать

такие короткие импульсы), при отключенной схеме ограничения тока. Соответственно фиксировалось значение тока i_{OFF} при напряжении 1 В на контрольной ВАХ структуры в интервале 0–1 В с током ограничения 1 мкА. Исследования надежности переключений мемристоров состояли в том, что выполнялась серия из 30 циклов включения и выключения. Включение считалось успешным, если средняя величина тока при подаче импульса была более 95% тока ограничения [22]. Импульс включения при необходимости повторялся и фиксировалось число потребовавшихся для включения импульсов N . По итогу величины i_{ON} и i_{OFF} усреднялись для 30 циклов и получались средние значения тока включенного I_{ON} и выключенного I_{OFF} состояний.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым экспериментальным результатом, обнаруженным для открытых МДМ-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$, были значительно более высокие, чем для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$, начальные проводимости. Значения U_{10} лежали в диапазоне 0.3–3.7 В (табл. 1), а токи при одинаковых напряжениях часто на несколько порядков превышали типичные значения токов в структурах $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. Как будет показано далее, с этой особенностью связаны, очевидно, и все другие замеченные отличия структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$.

Поскольку исходной целью работы было исследование влияния замены материала верхнего электрода открытых МДМ-структур с W на Mo, электроформовка сначала выполнялась в режимах, принятых для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. В частности, начальная величина амплитуды импульса электроформовки составляла 10 В (для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ в тех же экспериментальных условиях это была минимальная величина амплитуды, при которой происходила электроформовка [23]). При этом оказалось, что этого напряжения хватало для успешного прохождения электроформовки в 100% случаев. Более того, оказалось, что часть структур в исходном состоянии уже находилась в высокопроводящем, “включенном”, состоянии, и для них при попытке проведения электроформовки имели место ВАХ вида, показанного на рис. 2, а. Проведение циклов включения и выключения для подобных структур было возможно и без обычной электроформовки, но при этом надежность включения была невысокая, а токи в выключенном состоянии не снижались ниже значений порядка 100 нА. Для получения N-образной ВАХ, характерной для электроформовки, необходимо было выключить элемент (выжечь исходно существующие проводящие пути), причем для полного выключения (до токов i_{OFF} порядка 10 нА) нужна была достаточно большая амплитуда импульса — 8–10 В. При этом ВАХ электроформовки имела нестандартный вид (рис. 2, б), характеризующийся значительным

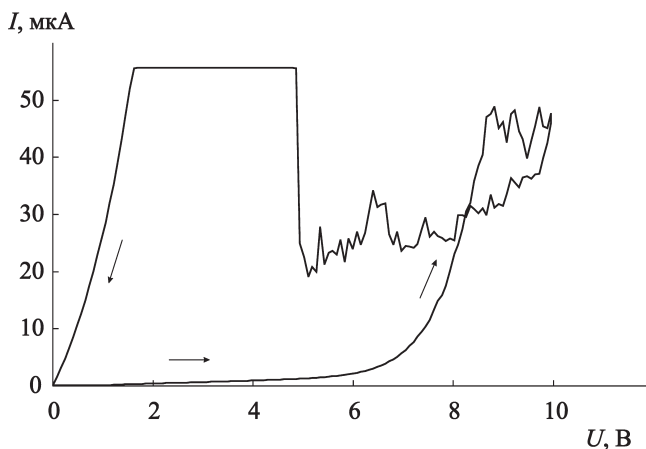


Рис. 3. Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ при отсутствии исходного “включенного” состояния и амплитуде треугольного импульса 10 В.

и относительно плавным нарастанием тока до появления резких хаотичных его скачков, говорящих о начале образования проводящей среды в изолирующей щели структуры, что представляет собой начальную фазу электроформовки. На достигнутых относительно больших значениях ток держался и при дальнейшей электроформовке вплоть до резкого нарастания вблизи 5 В на обратном ходе напряжения. Аналогичный вид имели ВАХ процесса электроформовки (рис. 3) для большинства структур, для которых не наблюдалось исходного “включенного” состояния. Таким образом, типичная ВАХ процесса электроформовки открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ характеризовалась “хвостом”, т.е. высокими токами на прямом и обратном ходу в области высоких напряжений справа от пика тока, обусловленного возникновением проводящей наноструктуры, где на ВАХ электроформовки $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ обычно имел место участок с малыми токами порядка единиц микроампер [23]. Аналогичные результаты наблюдались и при электроформовке в масляном вакууме. Данная особенность указывает на наличие некоторой “посторонней” проводимости, не имеющей прямого отношения к электроформовке и включенной параллельно областям открытого торца структуры, где процесс электроформовки развивался.

В то же время нельзя утверждать, что эта проводимость не имеет косвенного влияния на процесс электроформовки. Более того, типичным для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ оказалось относительно невысокое напряжение электроформовки U_F , заметно меньшее, чем для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. Все исследованные в этой части эксперимента структуры отформовались при величине $U_F = 10$ В, а подавляющая часть структур отформовалась первым же импульсом 10 В (см. табл. 1, где запись вида 10×1 означает, что электроформовка произошла при подаче первого импульса амплитудой 10 В).

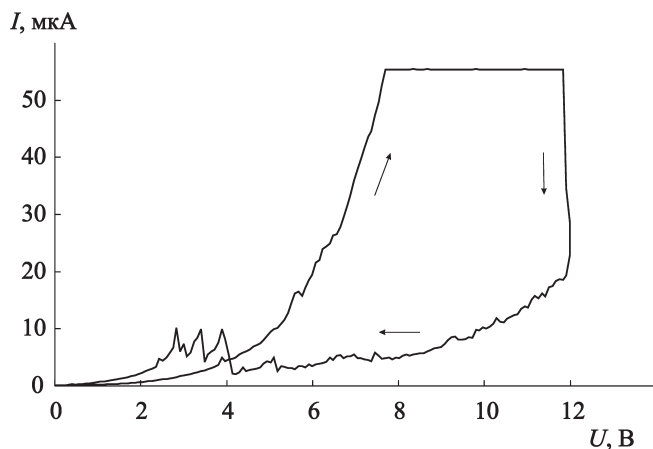


Рис. 4. Типичная ВАХ открытой «сэндвич»-структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ после отжига в высоком безмасляном вакууме 200°C в течение 60 мин и выключения ее коротким импульсом напряжения амплитудой 9 В.

Для последующего надежного функционирования по-прежнему была необходима приработка импульсом 10 В (рис. 2, в), но все элементы надежно отработали по 30 циклов, величина N лежала в интервале 1.1–2.4. Ток I_{OFF} для большей части образцов был на нормальном уровне — примерно 10 нА. Естественно предполагать, что именно наличие повышенной начальной проводимости в структурах $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ явилось причиной понижения в них напряжения электроформовки. Ведь она инициируется именно протеканием тока (и последующей деструкцией молекул на поверхности открытого торца за счет электронного удара) [23], по крайней мере, на части «потенциально активных» проводящих путей.

В предыдущей работе [23] было продемонстрировано существенное влияние органики на поверхности открытого торца «сэндвич»-МДМ-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ на их электроформовку. В частности, удаление адсорбированного на поверхности SiO_2 слоя, содержащего органические молекулы, путем предварительного отжига в безмасляном вакууме приводило к уменьшению начальной проводимости и практически исчезновению нормального (до больших значений токов) процесса электроформовки в безмасляном вакууме. Это позволило сделать вывод, что проводящая среда при электроформовке таких структур образуется именно из органических молекул путем их деструкции при прохождении тока, поэтому можно говорить об углеродистой проводящей среде. В связи с обнаружением повышенной начальной проводимости в структурах $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ встал вопрос о причине ее появления — вызвана она наличием органики (например, в увеличенной концентрации) в адсорбированном слое или ее источником является что-то другое. Для прояснения этого вопроса были выполнены эксперименты с предварительным отжигом образца в высоком безмасляном вакууме,

что должно было привести к удалению адсорбированного слоя, и последующей подачей напряжения до значений, достаточных для электроформовки. Фактически использовались напряжения до 20 В. После обычного отжига образцов при 200°C в течение 1 ч измерения в безмасляном вакууме дали следующие результаты. Как и до отжига, все исследованные элементы имели высокую начальную проводимость: $U_{10} = 0.3\text{--}0.7$ В. Как и без отжига, при подаче напряжения часто имели место ВАХ исходно «включенного» состояния (типа рис. 2, а). Однако после его выключения коротким импульсом напряжения с амплитудой 9–10 В в структурах не проходила полноценная электроформовка, т.е. не появлялись N-образные ВАХ с большими (превышающими 60 мкА) значениями тока в пике, хотя по-прежнему наблюдались аномально высокие значения плавно меняющегося тока при больших напряжениях (рис. 4).

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы. Во-первых, как и для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ [23], отжиг в безмасляном вакууме приводит к удалению большей части адсорбированного слоя, содержащего органику, что делает невозможным нормальное протекание процесса электроформовки в безмасляном вакууме. Во-вторых, повышенная начальная проводимость структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ не связана со свойствами адсорбированного слоя, содержащего органические молекулы, а вызвана собственно присутствием Mo в качестве верхнего электрода структуры, вместо ранее используемого W. Такую проводимость можно назвать «встроенной» в структуру при ее изготовлении. При этом активными с точки зрения возникновения эффекта электроформовки оказываются только те проводящие пути, в которые включены и органические молекулы, присутствующие на поверхности SiO_2 . Этим, в частности, объясняется наличие пиков небольшой амплитуды на кривой, показанной на рис. 4, вблизи 3 В — количество органики на поверхности после отжига значительно уменьшилось.

Можно было предположить следующий механизм появления более высокой встроенной проводимости для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ по сравнению с $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. Mo обладает более высокой химической активностью, чем W. Это следует как из общих соображений, связанных с их взаимным положением в периодической таблице элементов, так и из конкретных экспериментальных данных, приведенных выше. Такая особенность Mo могла приводить к более легкому переходу в раствор атомов молибдена при формировании открытого торца структуры (см. рис. 1) в травителе, содержащем плавиковую кислоту, и переносу их через раствор на образующуюся поверхность торца слоя SiO_2 . Наличие атомов Mo на поверхности изолирующей шели шириной около 20 нм и могло стать

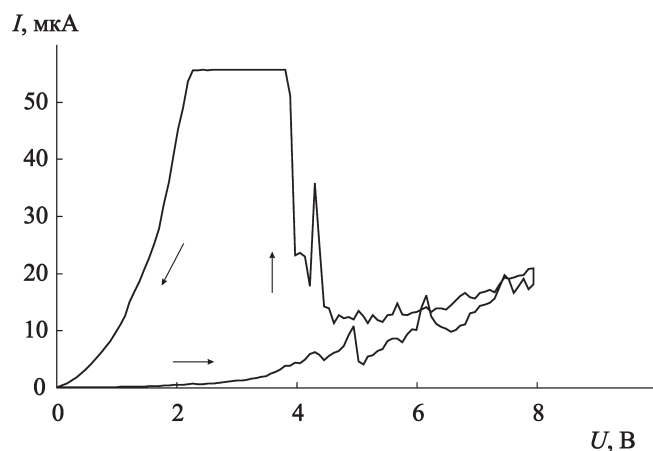


Рис. 5. Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ при амплитуде треугольного импульса 8 В.

причиной значительного увеличения токов через структуру, например, за счет прыжковой проводимости для электронов [25].

Возможность такого механизма подтолкнула к мысли, а нельзя ли специально, искусственно, внести атомы Мо из раствора на поверхность SiO_2 в изолирующей щели структуры с целью достичь тех же эффектов? Соответствующие эксперименты были выполнены с использованием открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-TiN}$, в которых и нижний, и верхний электроды были изготовлены из нитрида титана. Как известно [24], в таких структурах электроформовка развивается с трудом, а в случае ее удачного прохождения попытка снять ВАХ в квазистатических условиях с большой вероятностью приводит к электрическому пробое. Поэтому, если эффект от возможного внесения атомов молибдена будет присутствовать, то на фоне собственных свойств таких структур его можно будет легко заметить.

Эксперименты были организованы следующим образом. Корпус с чипом, содержащим структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-TiN}$, обрабатывался в органическом растворителе для снятия защитного слоя фоторезиста. Далее выполнялось подтравливание (на несколько нанометров) открытого торца SiO_2 в обычном для этой операции травителе на основе плавиковой кислоты и фторида аммония, но с добавлением молибденовокислого аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. В завершение корпус отжигался на воздухе при 120°C в течение 20 мин, что имитировало термообработку при задубливании фоторезиста в обычном технологическом процессе. В экспериментах варьировались концентрация молибденсодержащей соли (от 1 до 3%), время травления (оно предварительно выбиралось по результатам отдельного эксперимента, в котором измерялась скорость травления в данном составе, уменьшавшаяся в несколько раз) и полярность напряжения при электроформовке и измерениях, которые выполнялись

в масляном вакууме. Контрольные образцы проходили все те же обработки, но только травитель не содержал молибденовокислого аммония.

Эксперименты показали следующие результаты. После обработки в молибденсодержащем травителе радикального увеличения начальной проводимости структур, какое имело место при изготовлении верхнего электрода из молибдена, не наблюдалось. Однако по сравнению с контрольными структурами были обнаружены следующие статистически значимые эффекты. Во-первых, начальные проводимости были увеличены (уменьшены значения I_{10}), в среднем, в два раза. Во-вторых, напряжения U_F электроформовки уменьшились на 3–5 В и находились около 10 В. В-третьих, заметно уменьшилась вероятность электрического пробоя при электроформовке и снятии квазистатических ВАХ после нее, при этом зависимости от полярности напряжения не наблюдалось. Таким образом, влияние обработки в содержащем молибден растворе, что, как ожидалось, могло привести к осаждению атомов Мо на открытом торце SiO_2 , было вполне заметным. Причем такая обработка дала именно ожидаемые эффекты. Полученные результаты делают перспективными последующие исследования в этом направлении.

Вне зависимости от конкретных механизмов увеличения начальной проводимости и уменьшения напряжения электроформовки в открытых “сэндвич”-структурах $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ эти эффекты могут дать очевидный прикладной результат — уменьшение напряжений, подаваемых на структуру

Таблица 1. Параметры электроформовки и функционирования мемристоров на основе открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ в безмасляном вакууме

№ п/п	U_{10} , В	U_F , В	U_{FF} , В	N	I_{ON} , мкА	I_{OFF} , нА
1	1.7	10 В × 2	10	1.4	12.1	15.2
2	0.3	10 В × 7	10	1.2	15.0	259.6
3	3.1	10 В × 1	10	1.9	8.3	5.8
4	3.7	10 В × 1	10	2.4	9.2	9.3
5	3.1	10 В × 1	10	1.9	9.7	5.9
6	1.7	10 В × 1	10	2.1	9.7	16.0
7	1.0	10 В × 1	10	1.1	6.9	38.0
8	2.4	10 В × 1	10	2.2	9.8	10.6
9	0.7	8 В × 1	8	1.8	8.8	7.7
10	3.4	8 В × 1	10	1.4	12.8	8.2
11	2.7	8 В × 1	10	1.5	10.1	7.5
12	2.7	8 В × 2	10	2.4	8.8	18.2
13	3.7	8 В × 3	10	2.0	6.7	14.0
14	2.7	6 В × 3	10	1.4	7.6	5.6

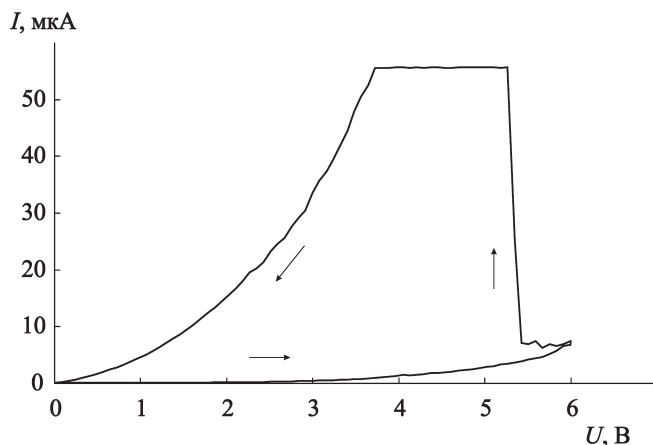


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ при амплитуде треугольного импульса 6 В.

на начальных стадиях электроформовки, а значит, и вероятности возникновения электрического пробоя. В связи с этим была проведена систематическая экспериментальная работа в целях определения минимально возможного напряжения электроформовки U_F при сохранении надежного функционирования элементов памяти. С этой целью амплитуда U_F треугольного импульса поэтапно уменьшалась с 10 В, при которых электроформовка наблюдалась в 100% случаев, до 8 и 6 В. Скорость изменения напряжения оставалась неизменной — 2 В/с. Все исследованные структуры по-прежнему имели высокую начальную проводимость U_{10} в интервале 0.7–3.7 В (см. табл. 1). Снижение U_F и амплитуды импульса приработки до 8 В дало следующие результаты. Все исследованные элементы отформовались первым же импульсом 8 В (см. табл. 1), а ВАХ электроформовки по-прежнему имели нестандартный вид с “хвостом” (рис. 5). Однако только один элемент после электроформовки и приработки с амплитудой 8 В надежно отработал 30 циклов. Два элемента не включились, но после того как для них была проведена повторная приработка с амплитудой 10 В, они стали нормально функционировать с величиной $N = 1.4\text{--}1.5$ (см. табл. 1). На основании данного результата можно сделать вывод, что приработка в любом случае требует амплитуды импульса 10 В. Однако это не обесценивает эффект уменьшения напряжения электроформовки, поскольку именно на этой, начальной, стадии возможны пробойные явления. В ходе приработки уже отформованной структуры импульсом даже до 10 В электрические пробойи практически не наблюдались. Попытка дальнейшего уменьшения напряжения электроформовки до 6 В показала следующие результаты. Из трех исследованных структур одна отформовалась импульсом амплитудой 6 В, ВАХ электроформовки имели также вид с “хвостом” (рис. 6).

Однако для двух структур 6 В для электроформовки не хватило, понадобилось повышение амплитуды импульса до 8 В. Таким образом, минимальная величина U_F составила 6 В. В целом, эксперименты продемонстрировали возможность уверенной электроформовки открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ с амплитудой треугольного импульса в диапазоне 6–8 В и надежного функционирования элементов памяти при условии проведения приработки импульсом амплитудой 10 В. По сравнению с открытыми “сэндвич”-структурами $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$, для которых в тех же экспериментальных условиях в безмасляном вакууме U_F составляло обычно 10–16 В [23], снижение амплитуды импульса электроформовки составляет практически два раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процесса электроформовки и функционирования элементов памяти на основе открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ в безмасляном вакууме показали относительно высокую начальную проводимость данных структур и низкие амплитуды импульса электроформовки в сравнении со структурами $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. Термический отжиг структур в вакууме не приводил к уменьшению начальной проводимости. Это указывает на то, что она была “встроена” в структуры на этапе их изготовления, и обусловлена именно заменой W на Mo. Причиной и механизмом возникновения высокой проводимости структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ является, по-видимому, повышенная химическая активность молибдена, что приводит к переносу атомов Mo через раствор с верхнего электрода на поверхность открытого торца слоя SiO_2 в процессе его травления. Обнаруженные особенности структур с молибденовым электродом позволили разработать методику электроформовки с заметно уменьшенным напряжением, лежащим в диапазоне 6–8 В, что в два раза меньше, чем для структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$. Такой результат позволяет говорить о перспективности использования электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структур с молибденовым верхним электродом для изготовления мемристоров на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность за участие в изготовлении экспериментальных образцов Левиной Л.В., Сергушову Д.Н., Хребтюгову А.А., Якубинской А.И.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской академии

наук Министерства образования и науки Российской Федерации по теме № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chua L. Resistance switching memories are memristors // *Appl. Phys. A*. 2011. V. 102. P. 765–783.
2. Yang J.J., Strukov D. B., Stewart D.R. Memristive devices for computing // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 13–24.
3. Abunahla H., Mohammad B. Memristor Device Overview. In: *Memristor Technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. Analog Circuits and Signal Processing*. Cham: Springer, 2018. 106 p.
4. Fadeev A.V., Rudenko K.V. To the issue of the memristor's HRS and LRS states degradation and data retention time // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 5. P. 311–325.
5. Sung C., Hwang H., Yoo I.K. Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 151903-1-13.
6. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. Brain-inspired computing via memory device physics // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 050702-1-21.
7. Huang Y., Kiani F., Ye F., Xia Q. From memristive devices to neuromorphic systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 110501-1-8.
8. Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y. Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. S547–S556.
9. Prasad O.K., Chandrasekaran S., Chung C.-H., Chang K.-M., Simanjuntak F.M. Annealing induced cation diffusion in TaO_x-based memristor and its compatibility for back-end-of-line post-processing // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233505-1-6.
10. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., Zabrosae I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. CMOS-compatible self-aligned 3D memristive elements for reservoir computing systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 022905-1-7.
11. Isaev A.G., Permyakova O.O., Rogozhin A.E. Oxide memristors for ReRAM: Approaches, characteristics, and structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 2. P. 74–98.
12. Liu P., Luo H., Yin X., Wang X., He X., Zhu J., Xue H., Mao W., Pu Y. A memristor based on two-dimensional MoSe₂/MoS₂ heterojunction for synaptic device application // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233501-1-7.
13. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C. Memory switching properties of e-beam evaporated SiO_x on N⁺⁺ Si substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 083502-1-3.
14. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл—диэлектрик—металл на основе нестехиометрического оксида кремния // *Труды МФТИ*. 2015. Т. 7. № 2. С. 113–118.
15. Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тельбаум Д.И. Изменение иммитанса при электроформовке и резистивном переключении в мемристорных структурах “металл—диэлектрик—металл” на основе SiO_x // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 107–111.
16. Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. Silicon oxide (SiO_x): A promising material for resistance switching? // *Adv. Mater.* 2018. P. 1801187-1-21.
17. Wen X., Tang W., Lin Z., Peng X., Tang Z., Hou L. Solution-processed small-molecular organic memristor with a very low resistive switching set voltage of 0.38 V // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 173301-1-6.
18. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. Электроформовка как процесс самоформирования проводящих наноструктур для элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 174–182.
19. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. Высоко-стабильная энергонезависимая электрически перепрограммируемая память на самоформирующихся проводящих наноструктурах // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 183–191.
20. Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E. Investigation of electrical characteristics of memory cells based on self-forming conducting nanostructures in a form of the TiN—SiO₂—W open sandwich structure // *Russ. Microelectron.* 2013. V. 42. No. 2. P. 68–78.
21. Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E., Levin V.L. Influence of oxygen pressure on switching in memristors based on electroformed open sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2020. V. 49. No. 4. P. 269–277.
22. Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E. Effect of the electroformation conditions on the switching stability of memristors based on open “sandwich” structures in an oxygen medium // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 3. P. 146–154.
23. Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E. A mechanism for the formation of a conducting medium in memristors based on electroformed open sandwich MDM structures // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 51. No. 4. P. 255–263.
24. Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Naumov V.V., Gorlachev E.S. Effect of the material of electrodes on electroformation and properties of memristors based on open metal — SiO₂—metal sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 5. P. 419–428.
25. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.

FEATURES OF ELECTROFORMING AND FUNCTIONING OF MEMRISTORS BASED ON OPEN TiN–SiO₂–Mo SANDWICH STRUCTURES

© 2024 E. S. Gorlachev^a, V. M. Mordvintsev^a, S. E. Kudryavtsev^a

^aYaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, Russia

The processes of electroforming and functioning in a vacuum of memristors (elements of non-volatile electrically reprogrammable memory) based on open TiN–SiO₂–Mo sandwich structures were studied. The experimental results showed that, firstly, these structures with a top molybdenum electrode are characterized by higher initial conductivity values than the previously studied TiN–SiO₂–W structures. Secondly, for structures with Mo it turned out to be possible to reduce the electroforming voltage to values of 6–8 V, which is almost two times lower than for structures with W under the same experimental conditions. This increases the reliability of the functioning of memory elements, minimizing the likelihood of breakdown. Experiments with preliminary thermal annealing of open TiN–SiO₂–Mo sandwich structures in an oil-free vacuum showed that the structures retained high initial conductivity, but did not undergo full electroforming. Based on the results obtained, a mechanism for the appearance of high built-in conductivity for open TiN–SiO₂–Mo sandwich structures was proposed, which is based on the transfer of molybdenum atoms through the etchant to the open edge of SiO₂ during its fabrication.

Keywords: memristor, memory element, open sandwich structure, molybdenum, electroforming, vacuum, thermal annealing

REFERENCES

1. Chua L. Resistance switching memories are memristors // *Appl. Phys. A*. 2011. V. 102. P. 765–783.
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 13–24.
3. Abunahla H., Mohammad B. Memristor Device Overview. In: *Memristor Technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. Analog Circuits and Signal Processing*. Cham: Springer, 2018. 106 p.
4. Fadeev A.V., Rudenko K.V. To the issue of the memristor's HRS and LRS states degradation and data retention time // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 5. P. 311–325.
5. Sung C., Hwang H., Yoo I.K. Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 151903–1–13.
6. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. Brain-inspired computing via memory device physics // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 050702–1–21.
7. Huang Y., Kiani F., Ye F., Xia Q. From memristive devices to neuromorphic systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 110501–1–8.
8. Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y. Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. S547–S556.
9. Prasad O.K., Chandrasekaran S., Chung C.-H., Chang K.-M., Simanjuntak F.M. Annealing induced cation diffusion in TaO_x-based memristor and its compatibility for back-end-of-line post-processing // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233505–1–6.
10. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., Zabro-saev I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. CMOS-compatible self-aligned 3D memristive elements for reservoir computing systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 022905–1–7.
11. Isaev A.G., Permyakova O.O., Rogozhin A.E. Oxide memristors for ReRAM: Approaches, characteristics, and structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 2. P. 74–98.
12. Liu P., Luo H., Yin X., Wang X., He X., Zhu J., Xue H., Mao W., Pu Y. A memristor based on two-dimensional MoSe₂/MoS₂ heterojunction for synaptic device application // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233501–1–7.
13. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C. Memory switching properties of e-beam evaporated SiO_x on N++ Si substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 083502–1–3.
14. Zakharov P.S., Ital'yantsev A.G. Effect of switching of electric conductivity in metal-dielectric structures based on nonstoichiometric silicon oxide // *Tr. Mosk. Fiz.-Tekh. Inst.* 2015. V. 7. No. 2. P. 113–118.
15. Tikhov S.V., Gorshkov O.N., Antonov I.N., Kasatkin A.P., Korolev D.S., Belov A.I., Mikhaylov A.N., Tetel'baum D.I. Change of immitance during electroforming and resistive switching in the metal-insulator-metal memristive structures based on SiO_x // *Tech. Phys.* 2016. V. 61. No. 5. P. 745–749.
16. Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. Silicon oxide (SiO_x): A promising material for resistance switching? // *Adv. Mater.* 2018. P. 1801187–1–21.
17. Wen X., Tang W., Lin Z., Peng X., Tang Z., Hou L. Solution-processed small-molecular

- organic memristor with a very low resistive switching set voltage of 0.38 V // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 173301–1–6.
18. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Levin V.I.* Electroforming as a process in the self-formation of conducting nanostructures for the nonvolatile electrically reprogrammable memory elements // *Nanotechnol. Russia*. 2009. V. 4. No. 1–2. P. 121–128.
 19. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Levin V.I.* High-stable nonvolatile electrically reprogrammable memory on self-formed conducting nanostructures // *Nanotechnol. Russia*. 2009. V. 4. No. 1–2. P. 129–136.
 20. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E.* Investigation of electrical characteristics of memory cells based on self-forming conducting nanostructures in a form of the TiN–SiO₂–W open sandwich structure // *Russ. Microelectron.* 2013. V. 42. No. 2. P. 68–78.
 21. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E., Levin V.L.* Influence of oxygen pressure on switching in memristors based on electroformed open sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2020. V. 49. No. 4. P. 269–277.
 22. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E.* Effect of the electroformation conditions on the switching stability of memristors based on open “sandwich” structures in an oxygen medium // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 3. P. 146–154.
 23. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E.* A mechanism for the formation of a conducting medium in memristors based on electroformed open sandwich MDM structures // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 51. No. 4. P. 255–263.
 24. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Naumov V.V., Gorlachev E.S.* Effect of the material of electrodes on electroformation and properties of memristors based on open metal – SiO₂–metal sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 5. P. 419–428.
 25. *Mott N.F., Davis E.A.* *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1971; Translated into Russian: Moscow: Mir, 1974.

УДК 539.23+546.883+621.382

МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ АДДИТИВНОГО СЛОЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА АНОДИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

© 2024 г. Ю. К. Ежовский^{a, *}, С. В. Михайловский^a^aСанкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: ezhovskii@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Представлены результаты изучения процессов формирования нанослоев оксида кремния методом молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения) на поверхности пленок оксидов тантала и ниобия, полученных электрохимическим окислением соответствующих металлов. Исследование электрической прочности структур металл—диэлектрик—металл (МДМ) на основе оксидов тантала и ниобия показало, что введение аддитивного слоя диэлектрика (SiO_2) позволяет значительно повысить электрическую прочность указанных структур.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание, атомно-слоевое осаждение, анодное окисление, SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , МДМ, заращивание пор, электрическая прочность

DOI: 10.31857/S0544126924010093

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды тантала и ниобия как материалы с высокой диэлектрической проницаемостью широко исследуются и используются в качестве диэлектриков в изделиях различного назначения (конденсаторы, мемристоры, сенсоры и др.) [1–8], в том числе в структурах металл—диэлектрик—металл (МДМ) в микроэлектронике.

Одной из важнейших технических характеристик структур металл—диэлектрик—металл и приборов на их основе является устойчивость к катастрофическим отказам вследствие пробоя. Явление пробоя определяется качеством диэлектрической изоляции и в значительной степени ограничивает рабочее напряжение полевых приборов и стабильность их работы под нагрузкой.

Установлено, что в некристаллических диэлектриках основную роль играют: собственно электрический пробой, характеризующий максимальную электрическую прочность объема однородного материала и имеющий электронный характер; лавинный пробой в малых микрокристаллических областях диэлектрика и пробой в дефектных местах (микропорах, примесях, газовых включениях и т.д.) [1, 9–11]. Для оксидно-металлических систем на основе оксида тантала пробой может происходить в “слабых” местах при напряжениях значительно ниже тех, которые вызывают искрение

при формовке структуры [11]. Поэтому, в отличие от систем металл—оксид—электролит, где может происходить процесс доформовки (“залечивания”) слабых мест диэлектрика, в системах МДМ основную роль в развитии пробоя играют микродефекты структурного характера: неравномерность слоя диэлектрика по толщине, микротрещины, поры. Образование указанных микродефектов происходит еще на стадии получения диэлектрических слоев традиционными методами. Природа этих дефектов, их количественные параметры, такие, например, как эффективные размеры, плотность распределения, для тантал- и ниобий-оксидных пленок, полученных анодным окислением, были исследованы еще в 70-е годы прошлого века в ряде работ, например [12–15].

Улучшить характеристики диэлектриков можно за счет использования двухслойных (многослойных) диэлектрических систем [6, 16–18], в том числе за счет снижения влияния пористой структуры диэлектрика. Однако наличие дополнительного “залечивающего” слоя, толщина которого соизмерима с толщиной первого, приводит к нежелательному изменению ряда параметров, например, к резкому снижению удельной емкости структур. Кроме того, такие дефекты как микротрещины и поры в этом случае не заполняются вторым диэлектриком, а лишь перекрываются им, создавая включения пониженной плотности. Указанные недостатки

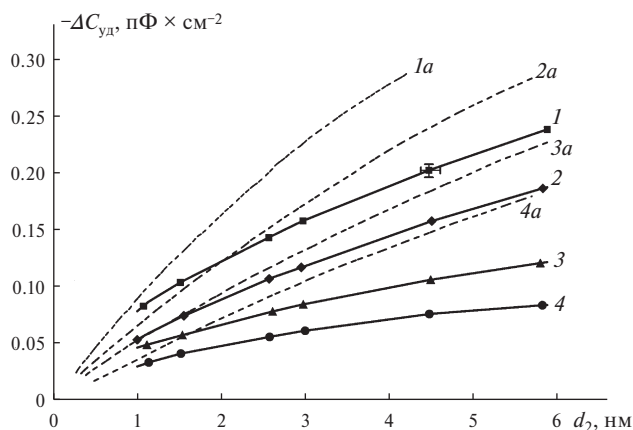


Рис. 1. Изменение удельной емкости МДМ-структур от толщины аддитивного слоя d_2 для структур $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$: 1–4 — экспериментальные кривые для толщин основного диэлектрика (Nb_2O_5) $d_1 = 100, 150, 200$ и 250 нм соответственно; 1a–4a — расчетные кривые для тех же толщин.

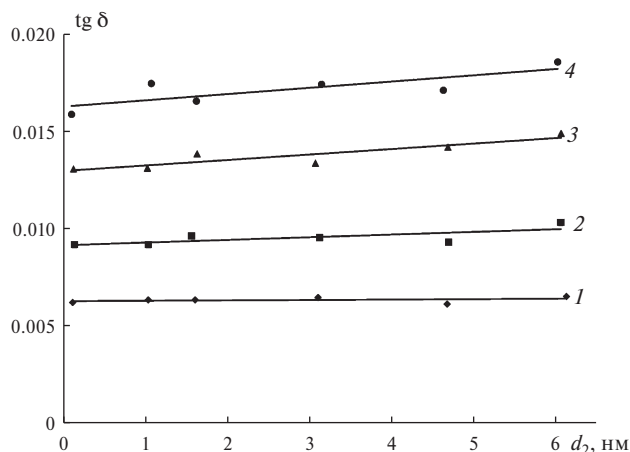


Рис. 2. Влияние толщины аддитивного слоя d_2 на тангенс угла диэлектрических потерь: прямые 1, 2 — $(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$; 3, 4 — $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$; 1, 3 — $d_1 = 250$ нм; 2, 4 — $d_1 = 100$ нм.

аддитивного слоя диэлектрика обусловлены применением традиционных методов получения пленок. В последние десятилетия для создания качественных тонких и ультратонких слоев в технологии субмикронных элементов электронной техники стали широко использоваться процессы химической нанотехнологии, позволяющие создавать слои нанометровой толщины. Один из этих методов — “молекулярное наслаивание” (МН) [19, 20], или “атомно-слоевая эпитаксия” [21], а в настоящее время именуемый также как “атомно-слоевое осаждение” или “ALD-технология” [22]. Этот метод позволяет выращивать ультратонкие пленки последовательной сборкой структурных единиц твердого вещества от слоя к слою на всей поверхности матрицы-подложки и тем самым не только существенно изменять физико-химические свойства поверхности, но и регулировать пористую структуру матрицы [23]. Таким образом, синтез слоя толщиной d методом молекулярного наслаивания позволяет практически полностью “залечить”, т.е. зарастить в матрице, в том числе в пористом диэлектрике, поры (микропоры) с эффективным диаметром $2d$ по всей их длине или по большей ее части. При этом будут образовываться равномерные конформные пленки, а не отдельные кристаллиты или аморфные частицы.

В настоящей работе рассматривается влияние ультратонких (до 10 нм) пленок диоксида кремния, полученных методом молекулярного наслаивания на диэлектрических анодных оксидных пленках Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , и некоторые электрические характеристики полученных МДМ-структур.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки оксидов тантала и ниобия получали анодированием вакуумно-напыленных на ситалл пленок соответствующих металлов в 5%-ном водном растворе H_3PO_4 в смешанном режиме [11]. Плотность тока на первой стадии анодирования составляла 0.5 А/см^2 , температура электролита около 10°C . Толщину анодированных оксидов контролировали по напряжению формовки с точностью до 10 нм. Слой неокисленного металла служил одним из электродов.

Синтез нанослоев диоксида кремния осуществляли методом молекулярного наслаивания при попеременной обработке поверхности окисленного слоя металла парами хлорида кремния и воды при температуре 250°C без активатора [24, 25]. Толщину слоя контролировали эллипсометрически по образцам, полученным на неанодированных металлических матрицах, содержащих слой естественного оксида толщиной 2–3 нм [20], модифицированным параллельно основным образцам.

В качестве второго электрода при изучении электрофизических свойств структур МДМ использовался слой золота, нанесенный термическим испарением металла в вакууме не ниже 5×10^{-3} Па. Измерения емкостных характеристик и тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) осуществляли на частоте 1 кГц. Электрическую прочность определяли по методике регистрации частичных микропробоев [9] при подаче линейно нарастающего напряжения через ограничительный резистор со скоростью нарастания около 5 В/с. Напряжение пробоя фиксировали цифровым вольтметром с точностью до 0.1 В. Одновременно проводили визуальное наблюдение кратеров пробоя в целях исключения повторных пробоев по местам предыдущих.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для теоретической оценки влияния второго слоя диэлектрика на электрические характеристики модифицированных систем использовали модель двухслойного диэлектрика [26], и полученные расчетные результаты сопоставляли с экспериментальными данными. При этом предполагалось, что при толщинах аддитивного слоя SiO_2 более 1 нм пленку диоксида кремния в первом приближении можно характеризовать свойствами объемного материала.

Сравнение изменения расчетных и экспериментальных данных удельных емкостей систем $\text{Ta} / \text{Ta}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2 / \text{Au}$ (для краткости — $\text{Ta}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$) и $\text{Nb} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2 / \text{Au}$ (для краткости — $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$) для различных значений толщины основного (d_1) и дополнительного (d_2) слоев диэлектриков показало, что для систем $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ наблюдается практически полное совпадение этих значений (расхождения не превышают 5%); это указывает на возможную адекватность принятых допущений. Для системы $\text{SiO}_2 / \text{Nb}_2\text{O}_5$ были обнаружены некоторые расхождения (рис. 1). Все отклонения экспериментальных значений удельной емкости от расчетных ($C_{\text{расч}} - C_{\text{эксп}}$) для данной системы имеют отрицательные значения. Это можно объяснить уменьшением эффективной толщины d_1 основного слоя диэлектрика. Уменьшение d_1 может происходить за счет деградационных процессов как в объеме диэлектрика, так и на границе электрод—анодированный оксид. Возможно, это происходит за счет травления оксида ниобия в процессе синтеза SiO_2 как самим SiCl_4 и образующимся в реакциях молекулярного наслаивания HCl , так и вторичным NbCl_5 , с образованием, в итоге, летучего в условиях синтеза NbOCl_3 [27, 28].

Результаты измерения диэлектрических потерь (рис. 2) показали, что если для системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ $\text{tg}\delta$ практически не изменяется с увеличением толщины аддитивного слоя d_2 , то в случае $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ возрастание потерь достигает 8% первоначального значения. Это указывает на возможное разложение оксида ниобия в объеме с выделением проводящих компонентов, обусловленное его малой термической стабильностью. В результате в условиях синтеза SiO_2 при повышенной температуре деградационные процессы протекают с заметной скоростью и оказывают существенное влияние на проводимость диэлектрического слоя. Не исключено и термическое восстановление оксидов с более низкими степенями окисления Nb на границе раздела электрод — анодированный оксид, вызывающее уменьшение физической толщины основного диэлектрика.

Исследование электрической прочности МДМ-структур на основе оксидов тантала и ниобия с аддитивным слоем SiO_2 показало, что несмотря на указанные выше процессы, вызванные, по-видимому, температурным воздействием при синтезе слоев SiO_2 , введение аддитивного слоя позволяет значительно повысить пробивную напряженность

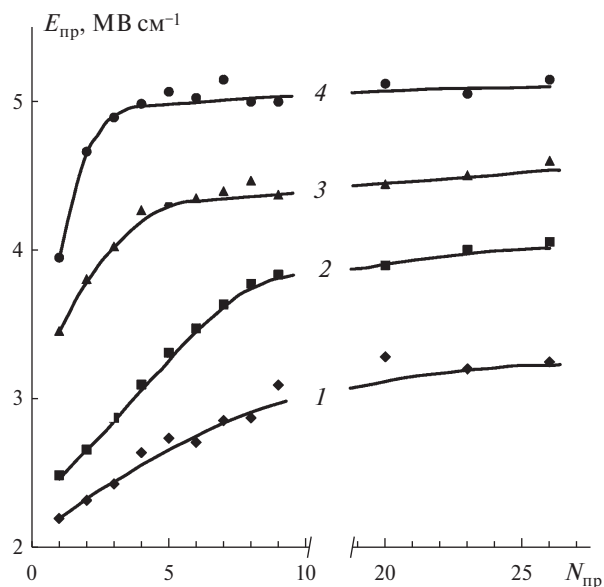


Рис. 3. Зависимость пробивной напряженности поля от числа микропробоев в структурах с однослойным (1, 3) и двухслойным (2, 4) диэлектриком толщиной $d_2 = 4$ нм: 1 — Nb_2O_5 ; 2 — $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$; 3 — Ta_2O_5 ; 4 — $(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$.

электрического поля ($E_{\text{пр}}$). Типичные зависимости пробивной напряженности поля $E_{\text{пр}}$ от числа микропробоев представлены на рис. 3. Повышение электрической прочности с увеличением числа пробоев указывает на преобладающую роль в явлении пробоя мелких дефектов типа микропор, поскольку первые пробой определяются наиболее грубыми дефектами (трещинами, загрязняющими включениями). Очевидно, что нанослой диоксида кремния толщиной d_2 , получаемые методом молекулярного наслаивания, способны заравнивать поры с эффективным диаметром $\leq 2d_2$, в то время как дефекты больших размеров будут лишь частично заполнены, что не исключает инъекции носителей через тонкий слой SiO_2 за счет безактивационного перехода.

Математическая обработка результатов измерений $E_{\text{пр}} = f(N_{\text{пр}})$ на участке постоянной электрической прочности $E_{\text{пр(макс)}}$ для систем с различными d_1 и d_2 позволила установить зависимость $E_{\text{пр}} = f(d_1, d_2)$, имеющую в ряде случаев четко выраженный максимум (рис. 4). Полученные данные показывают, что при исключении влияния грубых дефектов основного диэлектрика аддитивный слой значительно меньшей толщины, чем d_1 увеличивает электрическую прочность практически вдвое. Это может быть вызвано, как уже указывалось, “залечивающим” действием тонкого слоя оксида кремния, а также особенностями распределения зарядов в двухслойной системе диэлектриков с различными диэлектрическими проницаемостями ϵ . Не исключено и влияние блокирующего действия слоя SiO_2 на инжектирующий металлический электрод. Однако характер зависимости $E_{\text{пр}} = f(d_1, d_2)$ для различных

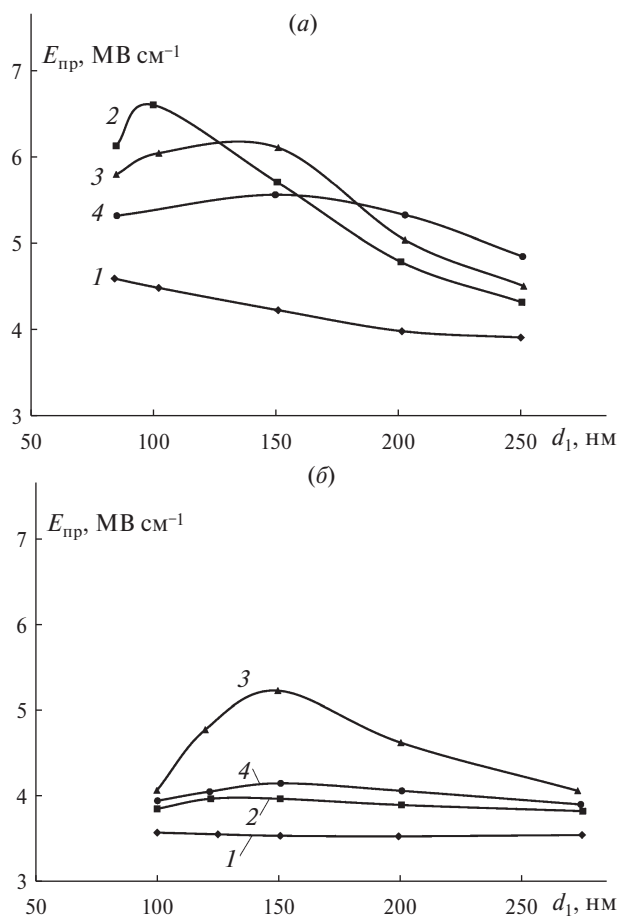


Рис. 4. Зависимость электрической прочности от толщины анодного диэлектрика для структур $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (а) и $\text{Nb/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (б); кривые: 1 — $d_2 = 0$; 2 — $d_2 = 3$ нм; 3 — $d_2 = 5$ нм; 4 — $d_2 = 7,5$ нм.

толщин аддитивного слоя показывает, что наличие характерного максимума, вызвано, скорее всего, дефектностью исходного анодированного оксида. Естественно, если пленки Ta_2O_5 и Nb_2O_5 меньших толщин обладают более плотной структурой, на что указывает и их более высокая электрическая прочность (кривая 1, рис. 4, а, б), то для их “уплотнения” (т.е. заравнивания микропористых дефектов) требуется и меньшая толщина аддитивного слоя. Характерным является и то, что с увеличением d_2 максимум электрической прочности сдвигается в сторону больших толщин d_1 , что особенно наглядно проявляется для диэлектрика Ta_2O_5 . В случае же Nb_2O_5 , где существенное влияние оказывают деградиационные процессы, характер возрастания $E_{пр}$ выражен слабее. В исследуемом интервале толщин d_1 удалось зафиксировать существенное возрастание $E_{пр}$ только для толщины оксида ниобия ≈ 150 нм.

Исходя из предложенного механизма заравнивания микродефектов в анодированных пленках ультратонким аддитивным слоем, его толщина в точке максимума $E_{пр}$ отражает максимум в распределении

этих микродефектов по размерам. Если считать, как уже отмечалось, что развитие пробоя в анодированных пленках Ta_2O_5 и Nb_2O_5 начинается по порам, то полученные данные позволяют оценить их эффективный диаметр. Для большей части микропор в анодированных пленках толщиной 90–250 нм для Ta_2O_5 и 100–280 нм для Nb_2O_5 он составляет 10–40 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [12]. Повышенная проводимость по порам может быть вызвана остатками электролита либо сорбированной водой, протонизированной индуцирующим влиянием поверхности оксида. Заполнение микропор другим диэлектриком, в частности, диоксидом кремния, позволяет значительно уменьшить влияние этих факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность двукратного повышения электрической прочности МДМ-структур с оксидами тантала и ниобия, полученными анодированием металлов и молекулярным наслаиванием аддитивного слоя диоксида кремния толщиной до 10 нм, без существенного изменения диэлектрических потерь.

Исходя из вероятных причин характера изменения электрических характеристик полученных систем в зависимости от толщин основного и аддитивного диэлектрика, сделан вывод о возможности оценки эффективного диаметра таких структурных дефектов как микропоры в пленках анодированных оксидов тантала и ниобия по толщине аддитивного слоя, при котором проявляется максимальная электрическая прочность структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в Первом всероссийском инжиниринговом центре технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев И.П., Саулов А.А. Метод выявления внутренних дефектов танталовых конденсаторов для снижения количества отказов аппаратуры // Ракетно-космическое приборостроение и информационные системы. 2019. Т. 6. Вып. 1. С. 94–101.
2. Mbisike S.C., Tsiamis A., Lomax P., Cheung R. Anodic tantalum: Fabrication, breakdown characteristics of capacitor and

- integration with a WSe₂ field effect transistor // Solid State Electronics. 2022. V. 196. P. 108423. 4 p.
<https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108423>
3. Baldomá S.B., Pazos S.M., Aguirre F.L. et al. Wear-out and breakdown of Ta₂O₅ / Nb: SrTiO₃ stacks // Solid State Electronics. 2022. V. 198. P. 108462, 6 p.
<https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108462>
 4. Raeis-Hosseini N., Chen Sh., Papavassiliou Ch., Valov I. Impact of Zr top electrode on tantalum oxide-based electrochemical metallization resistive switching memory: towards synaptic functionalities // RSC Adv. 2022. V. 12. Iss. 22. P. 14235–14245.
<https://doi.org/10.1039/d2ra02456j>
 5. Molinnus D., Iken H., Johnen A. et al. Miniaturized pH-Sensitive Field-Effect Capacitors with Ultrathin Ta₂O₅ Films Prepared by Atomic Layer Deposition // Phys. Status Solidi A. 2022. V. 219. Iss. 8. P. 2100660, 9 p.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100660>
 6. Cho K., Lee J., Lim J.-S. et al. Low temperature crystallized Ta₂O₅/Nb₂O₅ bi-layers integrated into RIR capacitor for 60 nm generation and beyond // Microelectronic Engineering. 2005. V. 80. P. 317–320.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.032>
 7. Störmer H., Weber A., Fischer V. et al. Anodically formed oxide films on niobium: Microstructural and electrical properties // Journal of the European Ceramic Society. 2009. V. 29. Iss. 9. P. 1743–1753.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.019>
 8. Atanassova E., Paskaleva A., Novkovski N. Effects of the metal gate on the stress-induced traps in Ta₂O₅/SiO₂ stacks // Microelectronics Reliability. 2008. V. 48. Iss. 2. P. 514–525.
<https://doi.org/10.1016/j.micrel.2013.10.008>
 9. Воробьев Г.А., Мухачев В.А. Пробой тонких диэлектрических пленок. М.: Сов. Радио, 1977. 72 с.
 10. McCaughan D.V., Heiling J.A. Dielectric strength and interface-state behaviour of oxygen plasma-grown SiO₂ films annealed at high temperature // Int. J. Electron. 1973. V. 34. № 3. P. 737–740.
<https://doi.org/10.1080/00207217308938492>
 11. Дель-Ока С., Пулфри Д., Юнг Л. Анодные окисные пленки. В кн. “Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения”. Т. 6 / под общ. ред. М.Х. Франкомба, Р.У. Гофмана; пер. с англ. под ред. В.Б. Сандомирского. М.: Мир, 1973. 392 с.
 12. Алешина Л.А. Исследование анодных окисных пленок Nb₂O₅ и Ta₂O₅ методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // В сб. “Анодные окисные пленки”, Петрозаводск, 1978. С. 30–35.
 13. Прокопчук К.М. Некоторые закономерности пробоя анодных пленок в системе металл–окисел–металл // В сб. “Анодные окисные пленки”. Петрозаводск, 1978. С. 150–157.
 14. Одынец Л.Л., Чекмасова С.С. Дефекты в анодных окисных пленках на тантале // Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1976. Вып. 6 (19). С. 29.
 15. Букацелло А.В., Васильев М.С., Канабеева М.Г. Исследование дефектности пленок пятиоксида ниобия и ее влияния на электрические свойства ниобиевых тонкопленочных конденсаторов // Известия ЛЭТИ. 1976. Вып. 185. С. 64.
 16. Sato A., Sato Sh., Okamoto E. Thin Film SiO₂ Deposition by RF Sputtering onto the Anodic Ta₂O₅ Film // Shinku. 1975. V. 18. No. 7. C. 231–235.
 17. Sato Sh., Sato A., Okamoto E. An SiO₂–Ta₂O₅ Thin Film Capacitor // IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging. 1973. V. 9. No. 3. P. 161–166.
<https://ieeexplore.ieee.org/document/1136730>
 18. Hanbya B., Sturata B., Gimeno-Fabra M. et al. Layered Al₂O₃–SiO₂ and Al₂O₃–Ta₂O₅ thin-film composites for high dielectric strength, deposited by pulsed direct current and radio frequency magnetron sputtering // Applied Surface Science. 2019. V. 492. P. 328–336.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.202>
 19. Алесковский В.Б. Химическая сборка материалов // Вестн. АН СССР. 1975. № 6. С. 48–52.
 20. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. Молекулярное наслаивание оксидных наноструктур на поверхности металлических матриц // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 110–117.
 21. Suntola T. Atomic Layer Epitaxy // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 4. Iss. 5. P. 261–312.
[https://doi.org/10.1016/S0920-2307\(89\)80006-4](https://doi.org/10.1016/S0920-2307(89)80006-4)
 22. Ahvenniemi E., Akbashev A.R., Ali S. et al. Review article: recommended reading list of early publications on atomic layer deposition — outcome of the “Virtual project on the history of ALD” // J. Vac. Sci. Technol. 2017. V. 35. Iss. 1. P. 010801. 13 p.
<https://doi.org/10.1116/1.4971389>
 23. Малыгин А.А., Малков А.А., Михайловский С.В. и др. Оптимизация свойств неорганических каталитических мембран с использованием нанотехнологии молекулярного наслаивания // Российские нанотехнологии. Т. 5. № 3–4. С. 5–10.
 24. Ежовский Ю.К. Получение наноструктурных пленок оксида и нитрида кремния с использованием нанотехнологии // Неорган. матер. 2013. Т. 49. № 9. С. 971–975.
 25. Ежовский Ю.К. Химическая сборка поверхностных наноструктур // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 4. С. 36–57.
 26. Справочник по электротехническим материалам: В 3 т. Т. 1 / под ред. Ю. В. Коричко и др. 3-е изд., перераб. М.: Энергоатомиздат, 1986. 368 с.
 27. Knapas K., Rahtu A., Ritala M. Etching of Nb₂O₅ Thin Films by NbCl₅ // Chemical Vapor Deposition. 2009. V. 15. Iss. 10–12. P. 269–273.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200906795>
 28. Elers K.-E., Ritala M., Leskeli M., Rauhalä E. NbCl₅ as a precursor in atomic layer epitaxy // Applied Surface Science. 1994. V. 82–83. P. 468–474.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90260-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90260-7)

MOLECULAR LAYERING OF AN ADDITIVE LAYER OF SILICON DIOXIDE ON ANODIZED TANTALUM AND NIOBIUM OXIDES

© 2024 Yu. K. Ezhovskii^a, S. V. Mikhailovskii^a

^aSt. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

The results of studying the processes of formation of nanolayers of silicon oxide by the method of molecular layering (atomic layer deposition) on the surface of films of tantalum and niobium oxides obtained by electrochemical oxidation of the corresponding metals are presented. A study of the electrical strength of metal-

dielectric-metal (MDM) structures based on tantalum and niobium oxides showed that the introduction of an additive dielectric layer (SiO_2) can significantly increase the electrical strength of these structures.

Keywords: molecular layering, atomic layer deposition, anodic oxidation, SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MDM, pore filling, dielectric strength

REFERENCES

1. Gorbachev I.P., Sashov A.A. Method for identifying internal defects in tantalum capacitors to reduce the number of equipment failures // Rocket and space instrument making and information systems. 2019. T. 6. Iss. 1. P. 94–101.
2. Mbisike S., Tsiamis A., Lomax P., Cheung R. Anodic tantalum: Fabrication, breakdown characteristics of capacitor and integration with a WSe_2 field effect transistor // Solid State Electronics. 2022. V. 196. P. 108423. 4 p. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108423>
3. Baldomá S.B., Pazos S.M., Aguirre F.L. et al. Wear-out and breakdown of Ta_2O_5 / Nb: SrTiO_3 stacks // Solid State Electronics. 2022. V. 198. P. 108462. 6 p. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108462>
4. Raeis-Hosseini N., Chen Sh., Papavassiliou Ch., Valov I. Impact of Zr top electrode on tantalum oxide-based electrochemical metallization resistive switching memory: towards synaptic functionalities // RSC Adv. 2022. V. 12. Iss. 22. P. 14235–14245. <https://doi.org/10.1039/d2ra02456j>
5. Molinnus D., Iken H., Johnen A. et al. Miniaturized pH-Sensitive Field-Effect Capacitors with Ultrathin Ta_2O_5 Films Prepared by Atomic Layer Deposition // Phys. Status Solidi A. 2022. V. 219. Iss. 8. P. 2100660. 9 p. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100660>
6. Cho K., Lee J., Lim J.-S. et al. Low temperature crystallized $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ bi-layers integrated into RIR capacitor for 60 nm generation and beyond // Microelectronic Engineering. 2005. V. 80. P. 317–320. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.032>
7. Störmer H., Weber A., Fischer V. et al. Anodically formed oxide films on niobium: Microstructural and electrical properties // Journal of the European Ceramic Society. 2009. V. 29. Iss. 9. P. 1743–1753. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.019>
8. Atanassova E., Paskaleva A., Novkovski N. Effects of the metal gate on the stress-induced traps in Ta_2O_5 / SiO_2 stacks // Microelectronics Reliability. 2008. V. 48. Iss. 2. P. 514–525. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2013.10.008>
9. Vorobyov G.A., Mukhachev V.A. Breakdown of thin dielectric films. M.: Sov. Radio, 1977. 72 p.
10. McCaughan D.V., Heiling J.A. Dielectric strength and interface-state behaviour of oxygen plasma-grown SiO_2 films annealed at high temperature // Int. J. Electron. 1973. V. 34. No. 3. P. 737–740. <https://doi.org/10.1080/00207217308938492>
11. Dell'Oca S., Pulfrey D., Jung L. Anodic oxide films. In the book. Physics of thin films. Current state of research and technical applications. T. 6 / Under general ed. M. X. Fracomba, R. W. Hoffmann. Translation from English edited by V.B. Sandomirsky, M.: Mir, 1973. 392 p.
12. Aleshina L.A. Study of anodic oxide films Nb_2O_5 and Ta_2O_5 by small-angle X-ray scattering // In collection “Anodic oxide films”. Petrozavodsk, 1978. P. 30–35.
13. Prokopchuk K.M. Some patterns of breakdown of anodic films in the metal–oxide–metal system. On Sat. “Anodic oxide films”. Petrozavodsk, 1978. P. 150–157.
14. Odynets L.L., Chekmasova S.S. Defects in anodic oxide films on tantalum. Electronic equipment. Ser. 5. Radio parts and radio components. 1976. V. 6 (19). P. 29.
15. Bukatsello A.V., Vasiliev M.S., Kanabeeva M.G. Study of the defectiveness of niobium pentoxide films and its effect on the electrical properties of niobium thin-film capacitors // Izvestia LETI. 1976. Iss. 185. P. 64.
16. Sato A., Sato Sh., Okamoto E. Thin Film SiO_2 Deposition by RF Sputtering onto the Anodic Ta_2O_5 Film // Shinku. 1975. V. 18. No. 7. C. 231–235.
17. Sato Sh., Sato A., Okamoto E. An SiO_2 – Ta_2O_5 Thin Film Capacitor // IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging. 1973. V. 9. No. 3. P. 161–166. <https://ieeexplore.ieee.org/document/1136730>
18. Hanbya B., Stuarda B., Gimeno-Fabra M. et al. Layered Al_2O_3 – SiO_2 and Al_2O_3 – Ta_2O_5 thin-film composites for high dielectric strength, deposited by pulsed direct current and radio frequency magnetron sputtering // Applied Surface Science. 2019. V. 492. P. 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.202>
19. Aleskovsky V.B. Chemical assembly of materials // Vestn. Academy of Sciences of the USSR. 1975. No. 6. P. 48–52.
20. Ezhovsky Yu.K., Mikhailovsky S.V. Molecular layering of oxide nanostructures on the surface of metal matrices // Microelectronics. 2022. T. 51. No. 2. P. 110–117.
21. Suntola T. Atomic Layer Epitaxy // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 4. Iss. 5. P. 261–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-2307\(89\)80006-4](https://doi.org/10.1016/S0920-2307(89)80006-4)
22. Ahvenniemi E., Akbashev A.R., Ali S. et al. Review article: recommended reading list of early publications on atomic layer deposition — outcome of the “Virtual project on the history of ALD” // J. Vac. Sci. Technol. 2017. V. 35. Iss. 1. P. 010801. 13 p. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>
23. Malygin A.A., Malkov A.A., Mikhailovsky S.V. et al. Optimization of the properties of inorganic catalytic membranes using nanotechnology of molecular layering // Russian Nanotechnologies. V. 5. No. 3–4. P. 5–10.
24. Yezhovskiy Yu.K. Preparation of nanostructured films of silicon oxide and nitride using nanotechnology // Inorganic mater. 2013. T. 49. No. 9. P. 971–975.
25. Yezhovskiy Yu.K. Chemical assembly of surface nanostructures // Chem. Physics. 2005. T. 24. No. 4. P. 36–57.
26. Handbook of electrical materials: 3 vols. T. 1 / Ed. Yu.V. Koritsky and others. 3rd ed., revised. M.: Energoatomizdat, 1986. 368 p.
27. Knapas K., Rahtu A., Ritala M. Etching of Nb_2O_5 Thin Films by NbCl_5 // Chemical Vapor Deposition. 2009. V. 15. Iss. 10–12. P. 269–273. <https://doi.org/10.1002/cvde.200906795>
28. Elers K.-E., Ritala M., Leskeli M., Rauhala E. NbCl_5 as a precursor in atomic layer epitaxy // Applied Surface Science. 1994. V. 82–83. P. 468–474. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90260-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90260-7)

ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ В СМЕСИ $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$: ЭФФЕКТ СООТНОШЕНИЯ CF_4/H_2

© 2024 г. А. В. Мяконьких^а, *, В. О. Кузьменко^а, А. М. Ефремов^б, К. В. Руденко^а

^аФГБУН Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

^бФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 05.10.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы и кинетики плазмохимических процессов в смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при варьировании соотношения CF_4/H_2 . При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы установлено, что замещение тетрафторметана на водород: а) приводит к снижению плотности и росту электроотрицательности плазмы; б) вызывает непропорционально резкое падение концентрации атомов фтора. Причиной последнего эффекта является увеличение частоты гибели атомов в реакциях вида $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, инициируемых гетерогенной рекомбинацией по механизму $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$. Одновременное увеличение концентрации полимеробразующих радикалов CH_xF_y ($x + y < 3$) свидетельствует от роста полимеризационной нагрузки плазмы на контактирующие с ней поверхности.

Ключевые слова: тетрафторметан, водород, плазма, диагностика, моделирование, ионизация, диссоциация, полимеризация

DOI: 10.31857/S0544126924010104

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы семейства $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ нашли широкое применение в технологии интегральной микроэлектроники для структурирования поверхностей кремния и его соединений [1, 2]. Основным инструментом здесь являются процессы реактивно-ионного травления (РИТ), реализуемые в индукционных разрядах пониженного давления и сочетающие физические (ионное распыление) и химические (гетерогенные реакции нейтральных частиц) эффекты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью [3]. Известно также, что выходные характеристики РИТ (скорость, анизотропия, селективность по отношению к материалу маски и нижележащего слоя) в значительной степени зависят от полимеризационной способности плазмообразующего газа, определяющей скорость осаждения и толщину фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности [2, 3]. В частности, толстая сплошная полимерная пленка снижает скорость травления кремния (из-за уменьшения потока атомов фтора на границе полимер/поверхность), но увеличивает анизотропию процесса и селективность в системе SiO_2/Si [3–6]. Последние два эффекта обусловлены ингибированием химических реакций на боковых

стенках формируемого рельефа и меньшей толщиной пленки на кислородсодержащей поверхности [5, 6]. Таким образом, оптимизация выходных характеристик РИТ под задачи конкретного процесса требует целенаправленного регулирования концентраций различных типов активных частиц плазмы, определяющих кинетику травления и полимеризации.

Отличительной особенностью современной технологии РИТ является использование плазмообразующих смесей, комбинирующих фторуглеродный газ с одним или несколькими дополнительными компонентами. Так, по результатам предшествующих исследований [7–12] было установлено, что добавка O_2 приводит к росту концентрации атомов фтора, снижает концентрацию полимеробразующих радикалов, а также вызывает окислительную деструкцию уже осажденной фторуглеродной полимерной пленки. Фактически, это обуславливает возможность применения газов с высокой полимеризационной способностью (например, C_4F_8 или CHF_3) в процессах, требующих высоких скоростей травления и минимального загрязнения поверхности фторуглеродным полимером. Логично предположить, что расширение области применения возможно и для газов с низкой полимеризационной

способностью (например, для CF_4) за счет введения в плазмообразующую смесь компонента, стимулирующего полимеризацию. В частности, в работах по смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ [13–15] было показано, что увеличение доли водорода приводит к снижению концентрации атомов фтора, увеличивает концентрацию фторуглеродных радикалов и молекул HF , а также влияет на кинетику травления Si и SiO_2 через изменение толщины и химического состава осаждаемой полимерной пленки. Хотя на качественном уровне многое объясняется протеканием процессов вида $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$ и $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, полноценный кинетический анализ до сих пор отсутствует. Кроме того, явными недостатками модельных работ [14, 15] являются постулирование постоянной концентрации электронов (что в принципе не согласуется с существенными изменениями состава плазмы) и отсутствие сравнения расчетных концентраций частиц с экспериментальными данными. Такая ситуация не позволяет сделать однозначного вывода об адекватности кинетических схем, предлагаемых авторами для объяснения наблюдаемых эффектов.

В последнее время актуальность исследования полимеризации в плазме определяется интересом к процессу атомно-слоевого травления — перспективному методу прецизионного плазмохимического травления, обладающему достаточной точностью и селективностью для формирования перспективных приборов нанoeлектроники [16]. Один из наиболее распространенных подходов к реализации процесса состоит в последовательном циклическом формировании тонкого модифицированного слоя на поверхности материала, например за счет осаждения тонких фторуглеродных пленок из плазмы, и последующей активации реакции между материалом, подвергаемому травлению, и фторуглеродной пленкой за счет бомбардировки ионами из плазмы химически нейтрального газа. Подходы к реализации атомно-слоевого травления с использованием осаждения фторуглеродных пленок были исследованы для полимерообразующих плазм C_4F_8 , CHF_3 [17], CF_3I [18]. К процессу при этом предъявляются противоречивые требования: отсутствие спонтанного травления и при этом формирование достаточно тонкой пленки, реакция которой с поверхности может быть активирована ионной бомбардировкой без существенного распыления атомов поверхности. По этой причине исследование скорости формирования полимерной пленки и ее элементного состава становится важным условием разработки процессов атомно-слоевого травления. Идея прецизионного контроля пленкообразования за счет выбора соотношения потоков газов плазмообразующей смеси $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{H}_2$ для целей атомно-слоевого травления была предложена в работе [19]. Было установлено, что, изменяя состав смеси $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{H}_2$, можно регулировать баланс конкурирующих процессов травления и пленкообразования,

а равновесие определяется составом поверхности, подвергающейся травлению. Предложенный подход позволил оптимизировать селективность травления Al_2O_3 , HfO_2 , AlN по отношению к другим материалам.

В наших предшествующих работах было проведено детальное изучение физико-химических свойств плазмы в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ [20, 21], $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ [11, 12] и $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ [11, 22] в условиях, типичных для РИТ кремния и его соединений. Совместное использование методов диагностики и моделирования плазмы позволило: а) установить взаимосвязи между начальным составом смесей и кинетикой плазмохимических процессов, определяющих стационарные концентрации активных частиц; б) провести верификацию кинетических схем, предпосылок и алгоритмов моделирования при сравнении расчетных и измеренных концентраций атомов фтора. Идея данной работы заключается в использовании аналогичного подхода для исследования смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при варьировании соотношения CF_4/H_2 . Соответственно, основное внимание было направлено: а) на формирование кинетической схемы, обеспечивающей адекватное описание кинетики плазмохимических процессов в присутствии водорода; б) выявление влияния добавок водорода на параметры электронного и ионного компонентов плазмы; в) идентификацию механизмов, определяющих влияние водорода на химическую активность и полимеризационную способность плазмы.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (2.0 МГц) разряда, в реакторе PlasmaLab 100 (OIPT, UK). В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали скорость потока газа ($q = 60$ ст. см³/мин), давление газа ($p = 10$ мтор) и вкладываемая мощность ($W = 1500$ Вт), что соответствовало плотности мощности примерно 0.03 Вт/см³. Варьируемым параметром являлся начальный состав плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$, задаваемый соотношением индивидуальных расходов ее компонентов. В частности, неизменное значение $q_{\text{Ar}} = 50$ ст. см³/мин обуславливало постоянную долю аргона $y_{\text{Ar}} = q_{\text{Ar}}/q$ на уровне 83%, при этом варьирование q_{H_2} в диапазоне 2–8 ст. см³/мин соответствовало $y_{\text{H}_2} = 3$ –13% за счет пропорционального снижения содержания тетрафторметана.

2.2. Диагностика плазмы

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью одиночного зонда Ленгмюра (Espion, Hiden Analytical, UK). Для минимизации искажений зондовых вольт-амперных

характеристик (ВАХ) из-за пленкообразования на зондах проводилась их очистка в плазме 50% Ar + 50% O₂ в течение примерно 2 мин перед и после каждого измерения. Эффективность данной процедуры подтверждается удовлетворительной воспроизводимостью результатов в серии последовательных измерений при неизменных условиях возбуждения плазмы. Неизменность размеров зонда до и после проведения диагностики свидетельствует об отсутствии травления его материала активными частицами плазмы. Обработка измеренных ВАХ базировалась на известных положениях зондовой теории для разрядов низкого давления [23]. Результатом обработки являлись данные по температуре электронов (T_e), суммарной концентрации положительных ионов (n_+) и концентрации электронов (n_e).

Спектры излучения измеряли с помощью Ocean Insight HR4Pro в диапазоне длин волн 200–900 нм с оптическим разрешением 0.7 нм. При определении интенсивностей линий была учтена спектральная функция пропускания волокна. Стационарные концентрации атомов фтора и водорода определяли методом оптической актинометрии. В первом случае использовалась аналитическая пара F 703.8 нм/Ar 750.4 нм, в которой для обоих возбужденных состояний доминирует заселение прямым электронным ударом [24, 21]. Расчеты концентраций атомов фтора проводили на основе измеренных интенсивностей излучения I_F и I_{Ar} по соотношению

$$n_F = n_{Ar} C_{Ar}^F \frac{I_F}{I_{Ar}}, \quad (1)$$

где $n_{Ar} = y_{Ar} N$ — концентрация аргона, $N = p / k_B T_{gas}$ — общая концентрация частиц в реакторе при температуре газа T_{gas} ; $C_{Ar}^F = \lambda_F Q_{Ar} k_{e,Ar} / \lambda_{Ar} Q_F k_{e,F}$ — актинометрический коэффициент, определяемый отношением соответствующих длин волн λ , констант возбуждения k_e и вероятностей оптических переходов Q [25].

Сечения возбуждения и параметры оптических переходов для атомов фтора и аргона хорошо известны по литературным данным [25–27]. В работе [25] было показано также, что определенные таким образом концентрации атомов фтора удовлетворительно согласуются с результатами масс-спектральных измерений.

Что касается атомов водорода, использование аналогичного подхода может быть осложнено диссоциативным возбуждением молекул $H_2 + e \rightarrow H + H^* + e$ (k_{de,H_2}), которое составляет конкуренцию прямому процессу $H + e \rightarrow H^* + e$ ($k_{e,H}$) [28–30]. Отношение измеренных интенсивностей излучения атомов водорода и аргона в данном случае формально может быть записано как

$$\frac{I_H}{I_{Ar}} = \frac{Q_H \lambda_{Ar}}{Q_{Ar} \lambda_H} \frac{(k_{de,H_2} n_{H_2} + k_{e,H} n_H)}{k_{e,Ar} y_{Ar} N}, \quad (2)$$

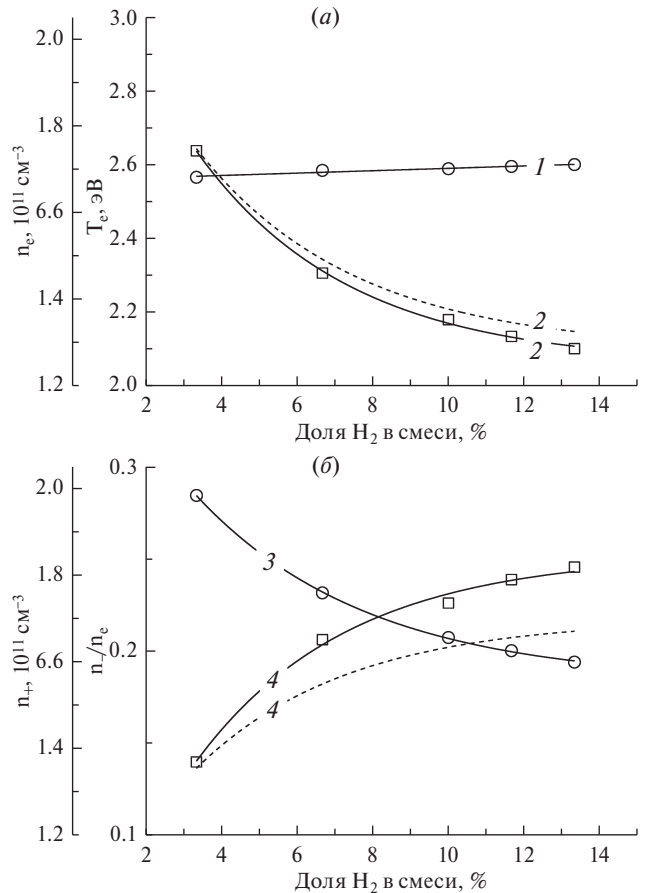


Рис. 1. Электрофизические параметры плазмы в смеси CF₄ + H₂ + Ar при $p = 10$ мторр и $W = 1500$ Вт: 1 — температура электронов; 2 — концентрация электронов; 3 — суммарная концентрация положительных ионов; 4 — относительная концентрация отрицательных ионов. Пунктирные линии представляют значения, полученные при моделировании плазмы.

при этом переход к виду уравнения (1) требует $k_{de,H_2} n_{H_2} \ll k_{e,H} n_H$. Расчеты констант скоростей с использованием известных сечений соответствующих процессов [31] показали, что $k_{de,H_2} \ll k_{e,H} n_H$ (например, $k_{de,H_2} \sim 5.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ и $k_{e,H} \sim 4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ при $T_e = 3$ эВ для линии H 656.4 нм) в силу высокой пороговой энергии диссоциативного возбуждения. Поэтому заметный вклад диссоциативного возбуждения в экспериментально определяемую величину I_H можно ожидать лишь при малых (менее 5%) степенях диссоциации молекул H₂, обеспечивающих $n_H / n_{H_2} < 0.01$. В то же время из имеющихся работ [29, 30] можно заключить, что характерные значения степени диссоциации H₂ в индукционных разрядах низкого давления при сопоставимых с нашими значениями плотности вкладываемой мощности и концентрации электронов превышают 10%, что соответствует $n_H / n_{H_2} > 0.2$. Таким образом, определение концентраций атомов водорода соотношению вида уравнения (1) в исследуемом нами диапазоне условий

является правомерным. Из данных работы [28] можно заключить также, что концентрации атомов водорода, определенные с помощью актинометрических пар Н 486.3 нм/Аг 750.4 нм и Н 656.4 нм/Аг 750.4 нм, неодинаково согласуются с результатами независимых измерений. В частности, в первом случае лучшие результаты наблюдаются для области очень низких степеней диссоциации H_2 , а во втором — при степенях диссоциации более 5–8%. Поэтому для целей нашего исследования была выбрана пара Н 656.4 нм/Аг 750.4 нм. Во всех расчетах использовалось значение $T_{gas} = 600$ К. Данная величина отражает результаты экспериментальных измерений данного параметра в плазме Аг [32], CF_4 [33] и H_2 [29], приведенные к актуальным значениям давления, плотности мощности и соотношения компонентов в плазмообразующей смеси.

2.3. Моделирование плазмы

Расчеты состава плазмы $CF_4 + H_2 + Ar$ проводились на основе кинетической схемы, которая ранее неоднократно использовалась для моделирования плазмы $CHF_3 + Ar$ (табл. 1) [20, 34, 35]. Допустимость такого подхода обусловлена тем, что газовая фаза в обоих случаях представлена идентичным набором частиц. Отметим, что особенностями данной схемы являются: а) вынужденное игнорирование фторуглеродных компонентов

вида CH_xF_y с $x > 1$ (из-за высокой неопределенности данных по механизмам и сечениям их диссоциации в плазме); б) связанное с этим отсутствие реакций частиц семейства метана, инициируемых образованием радикалов СН по R11. Тем не менее даже в рамках таких упрощений имеет место удовлетворительное согласие расчетных параметров и состава плазмы CHF_3 с данными независимых экспериментов [35, 36]. Очевидным объяснением этого факта служат незначительные концентрации компонентов вида CH_xF_y с $x > 1$ и CH_x , обуславливающие их пренебрежимо малое влияние на энергетическое распределение электронов и кинетику плазмохимических процессов. Что касается плазмы $CF_4 + H_2 + Ar$, то по первому пункту ситуация представляется еще более благоприятной. Причиной этого служит большее, по сравнению с плазмой CHF_3 , число промежуточных процессов, необходимых для образования “проблемных” частиц. Для оценки принципиальности второго пункта кинетическая схема была дополнена набором реакций для CH_x ($x = 1–4$) из работ по моделированию плазмы метана [37–39]. Предварительные расчеты показали, что учет этих процессов не приводит к значимым (т.е. превышающим величины погрешностей входных параметров модели) изменениям концентраций основных типов активных частиц, определяющих физические и химические

Таблица 1. Основные процессы, определяющие состав плазмы в смеси $CF_4 + H_2 + Ar$

№ п/п	Реакция	k	№ п/п	Реакция	k
1	$CF_x + e \rightarrow CF_{x-1} + F + e$	$f(T_e)$	21	$F_2 + CF_x \rightarrow CF_{x+1} + F$	$f(T_{gas})$
2	$CF_x + e \rightarrow CF_{x-1}^+ + F + 2e$	$f(T_e)$	22	$CF_x + F \rightarrow CF_{x+1}$	$f(T_{gas})$
3	$CF_x + e \rightarrow CF_{x-1} + F^-$	$f(T_e)$	23	$CHF_x + F \rightarrow CHF_{x+1}$	$f(T_{gas})$
4	$F_2 + e \rightarrow 2F + e$	$f(T_e)$	24	$F_2 + H \rightarrow HF + F$	$f(T_{gas})$
5	$F_2 + e \rightarrow F_2^+ + 2e$	$f(T_e)$	25	$H_2 + F \rightarrow HF + H$	$f(T_{gas})$
6	$F_2 + e \rightarrow F + F^-$	$f(T_e)$	26	$CF_x + H \rightarrow CF_{x-1} + HF$	$f(T_{gas})$
7	$F + e \rightarrow F^+ + 2e$	$f(T_e)$	27	$CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$	$f(T_{gas})$
8	$H_2 + e \rightarrow 2H + e$	$f(T_e)$	28	$CHF_x + H \rightarrow CHF_{x-1} + HF$	$f(T_{gas})$
9	$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	$f(T_e)$	29	$F^- + X^+ \rightarrow F + X$	—
10	$H + e \rightarrow H^+ + 2e$	$f(T_e)$	30	$CF_x \rightarrow CF_x(s)$	$f(g)$
11	$CHF_x + e \rightarrow CHF_{x-1} + F + e$	$f(T_e)$		$CF_x(s) + F \rightarrow CF_{x+1}$	
12	$CHF_x + e \rightarrow CHF_{x-1}^+ + F + 2e$	$f(T_e)$		$CF_x(s) + H \rightarrow CHF_x$	
13	$CHF_x + e \rightarrow CF_x + H + e$	$f(T_e)$	31	$F \rightarrow F(s)$	$f(g)$
14	$CHF_x + e \rightarrow CF_x^+ + H + 2e$	$f(T_e)$		$F(s) + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$	
15	$CHF_x + e \rightarrow CF_{x-1} + HF + e$	$f(T_e)$		$F(s) + F \rightarrow F_2$	
16	$CHF_x + e \rightarrow CHF_{x-1} + F^-$	$f(T_e)$		$F(s) + H \rightarrow HF$	
17	$HF + e \rightarrow H + F + e$	$f(T_e)$	32	$H \rightarrow H(s)$	$f(g)$
18	$HF + e \rightarrow HF^+ + 2e$	$f(T_e)$		$H(s) + CF_x \rightarrow CHF_x$	
19	$HF + e \rightarrow H + F^-$	$f(T_e)$		$H(s) + H \rightarrow H_2$	
20	$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$	$f(T_e)$		$H(s) + F \rightarrow HF$	

Примечание: X^+ в R29 — любой положительный ион.

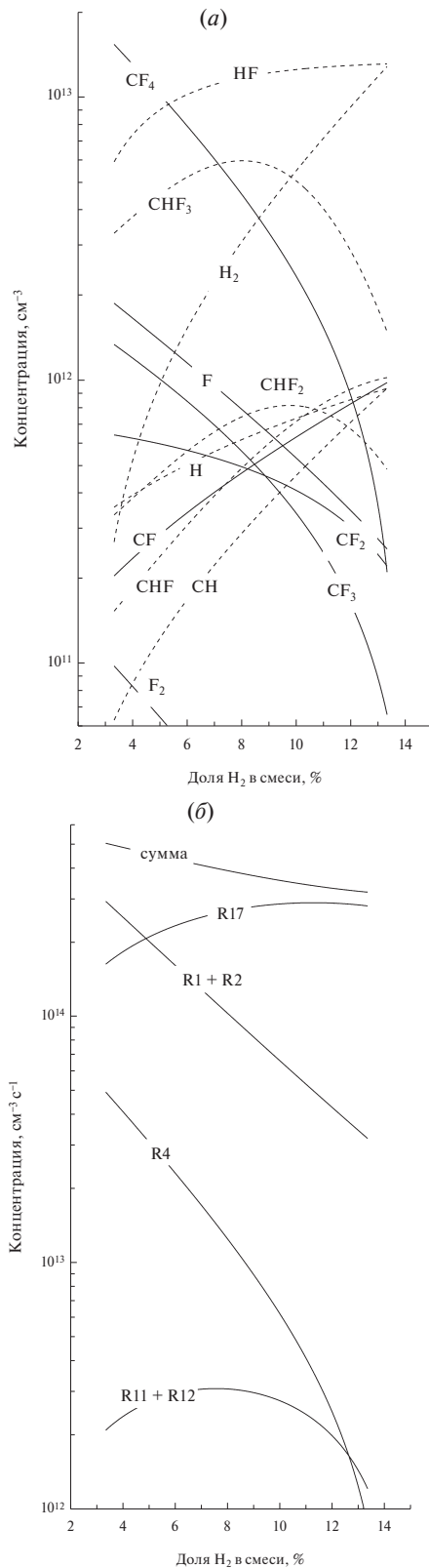


Рис. 2. Концентрации нейтральных частиц (а) и скорости образования атомов фтора (б) в плазме смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$. Пунктирными линиями на рис. а показаны, которые выделяют водородсодержащие частицы. Условия возбуждения плазмы соответствуют рис. 1.

эффекты взаимодействия плазмы с поверхностью кремния и его соединений. Поэтому в табл. 1 соответствующие реакции не представлены.

Алгоритм моделирования плазмы базировался на системе типовых допущений, используемых при описании физики и химии индукционных ВЧ-разрядов низкого ($p < 20$ мтор) давления [3, 21, 22]. В качестве основных предпосылок модели с учетом специфики исследуемой системы выступали следующие.

Высокая степень ионизации газа ($n_+/N > 10^{-4}$) определяет существенный вклад равновесных электрон-электронных соударений в формирование функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Такая ситуация допускает использование максвелловской ФРЭЭ для описания кинетики процессов под действием электронного удара (R1–R20), при этом константы скоростей могут быть найдены по параметрическим соотношениям вида $k = AT_e^B \exp(-C/T_e)$ [30, 35].

1. Уравнение квазинейтральности электроотрицательной плазмы имеет вид $n_e + n_- = n_+$, где n_- — концентрация отрицательных ионов, определяемая балансом скоростей диссоциативного прилипания и ион-ионной рекомбинации. Таким образом, концентрация электронов связана с концентраций положительных ионов соотношением

$$n_e \approx \frac{k_{29} n_+^2}{v_{da} + k_{29} n_+}, \quad (3)$$

где $k_{29} \approx 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [8, 35] — эффективная (принимая условно равной для всех типов положительных ионов) константа скорости ион-ионной рекомбинации; $v_{da} = \sum k_3 n_{\text{CF}_x} + \sum k_{16} n_{\text{CHF}_x} + k_6 n_{\text{F}_2} + k_{19} n_{\text{HF}}$ — суммарная частота диссоциативного прилипания, формируемая соответствующими процессами для CF_x (R2), F_2 (R6), CHF_x (R16) и HF (R19).

Константы скоростей для R3, R6 и R16 известны по литературным данным в виде параметрических функций температуры электронов [8, 30, 35]. Константа скорости R19 доступна только по результатам единичных измерений и/или оценок [26, 27, 40, 41], при этом единственным (т.е. не обеспечивающим возможности сравнения с аналогичными данными других авторов) источником сечения этого процесса является расчетная работа [42]. Тем не менее значение $k_{19} \sim 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 2\text{--}4 \text{ эВ}$, полученное при интегрировании данного сечения с максвелловской ФРЭЭ, адекватно отражает уменьшение эффективности прилипания электронов к молекулам галогеноводородов в ряду $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl} - \text{HF}$ [40, 41].

2. Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов происходит по первому кинетическому порядку относительно их концентрации в газовой фазе (механизм Или—Ридила). Справедливость данной предпосылки обусловлена тем, что стенки металлической разрядной камеры в условиях низких

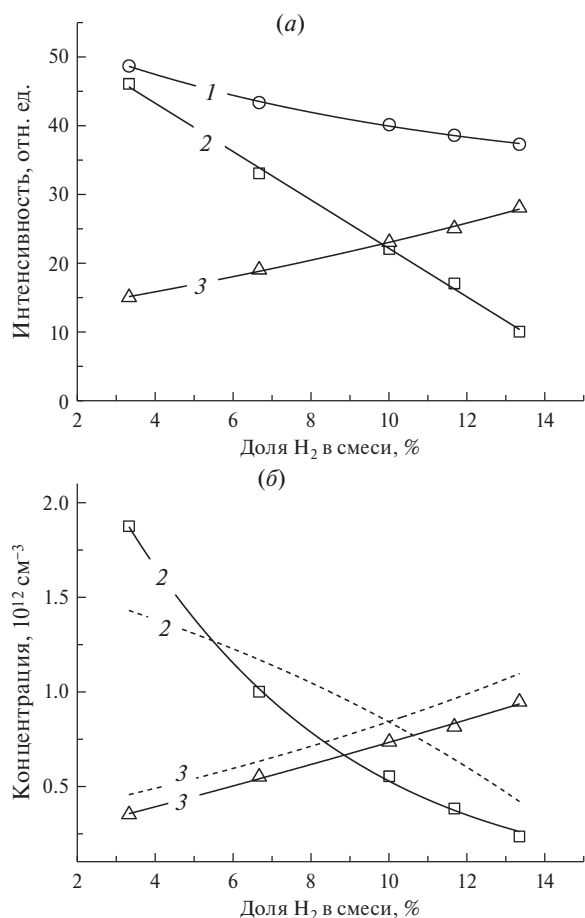


Рис. 3. Интенсивности излучения (а) и концентрации атомов (б) в плазме смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$. На рис. а: 1 — Ag 750.4 нм; 2 — F 703.4 нм; 3 — H 656.4 нм. На рис. б: 2 — атомы фтора; 3 — атомы водорода. Пунктирные линии на рис. б представляют значения, полученные при моделировании плазмы.

давлений газа (высоких длин свободного пробега частиц) характеризуются высокими степенями насыщения адсорбированными частицами. Соответственно, константа скорости рекомбинации для частицы молярной массы M и характеризующейся вероятностью рекомбинации γ [30, 34–38] может быть найдена как $k \approx (r + l) v_T \gamma / 2rl$ [43], где $v_T = (8RT_{\text{gas}} / \pi M)^{1/2}$ — скорость хаотического теплового движения.

Выходными параметрами модели служили скорости процессов образования и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на обрабатываемую поверхность.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные и расчетные данные по влиянию содержания водорода на параметры электронного и ионного компонентов плазмы. Анализ этих результатов позволяет

выделить ряд значимых свойств исследуемой системы, определяющих кинетику плазмохимических процессов и стационарный состав плазмы:

1. Температура электронов (рис. 1, а) практически не зависит от содержания H_2 в плазмообразующем газе, демонстрируя слабую (в пределах погрешности эксперимента) тенденцию к росту в смесях, богатых водородом. Очевидно, что причиной этого является неизменность доминирующих каналов потерь энергии электронами и незначительная деформация ФРЭЭ в условиях, когда основными компонентами газовой фазы являются молекулярные частицы (рис. 2, а).

2. Концентрация электронов (см. рис. 1, а) монотонно снижается с ростом доли водорода в смеси (в ~ 1.4 раза при 3–13% H_2) на фоне практически постоянной суммарной частоты ионизации ν_{iz} (1.2×10^4 – 1.3×10^4 с⁻¹ при 3–13% H_2). Последнее обусловлено тем, что основной вклад в ν_{iz} вносит реакция R20, протекающая при неизменной концентрации исходного компонента. Таким образом, определяющим фактором для зависимости $n_e = f(y_{\text{H}_2})$ является рост частоты гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания ν_{da} (1.4×10^3 – 1.8×10^3 с⁻¹ при 3–13% H_2) по причине $k_{19} > k_3$ и $n_{\text{HF}} > n_{\text{CF}_x}$ при $y_{\text{H}_2} > 5$ –6% (см. рис. 2, а). Хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений n_e свидетельствует о корректном описании кинетики этих частиц в рамках предложенной кинетической схемы.

3. Концентрация положительных ионов (рис. 1, б) также снижается с ростом доли водорода в смеси, следуя изменению суммарной скорости ионизации $\nu_{iz} n_e$. Чуть более медленная тенденция $n_+ = f(y_{\text{H}_2})$ по сравнению с аналогичной зависимостью концентрации электронов обусловлена увеличением абсолютной n_- (2.4×10^{10} – 3.2×10^{10} см⁻³ при 3–13% H_2) и относительной n_- / n_e (0.14–0.25 при 3–13% H_2) концентрации отрицательных ионов по причине роста ν_{da} .

Из представленных выше данных можно заключить, что особенностью рассматриваемой системы является рост электроотрицательности и снижение плотности плазмы при увеличении содержания электроположительного компонента в плазмообразующей смеси. Это формальное противоречие обусловлено изменениями кинетики нейтральных частиц, приводящими к образованию и доминированию более электроотрицательных продуктов плазмохимических реакций. Рассмотрим соответствующие вопросы более детально.

Анализ кинетики нейтральных частиц показал, что основные свойства плазмы $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ в условиях $y_{\text{H}_2} < 3\%$ аналогичны свойствам бинарной смеси $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, известным по результатам предшествующих работ [20–22]. В частности, основными фторсодержащими компонентами газовой фазы являются исходные молекулы CF_4 , радикалы

CF_3 и атомы F, при этом выполняются условия $n_F > n_{\text{CF}_x}$ и $n_{\text{CF}_x} > n_{\text{CF}_{x-1}}$ (см. рис. 2, а). Такая ситуация обеспечивается: а) ступенчатым характером образования фторуглеродных радикалов по R1, каждый элементарный акт которой приводит к высвобождению атома фтора; б) более высокими значениями вероятностей и констант скоростей гетерогенной рекомбинации для менее насыщенных радикалов ($k_{30} \sim 125 \text{ с}^{-1}$ для CF_3 и $\sim 315 \text{ с}^{-1}$ для CF). Основной (около 80%) вклад в суммарную скорость образования атомов фтора вносит диссоциация CF_x ($x = 3, 4$) по механизмам R1 и R2, при этом примерно 10% обеспечивается реакцией R4 (рис. 2, б). Заметная роль R4 обусловлена высокой константой скорости этого процесса ($k_4 \sim 1.4 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 2.5 \text{ эВ}$, по сравнению с $k_1 \sim 2.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ и $k_2 \sim 3.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 4$) и значительной концентрацией молекул F_2 в плазме из-за их эффективного образования по R31. Соответственно, совокупность гетерогенных процессов $\text{F} + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1}$ и $\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$ в составе R30 и R31 более чем на 90% формирует суммарную скорость гибели атомарного фтора.

Увеличение доли H_2 в смеси обогащает газовую фазу атомами водорода (за счет роста скорости диссоциации молекул H_2 по R8, примерно в 35 раз при 3–13% H_2), что приводит к перераспределению параллельных каналов рекомбинации в составе R30 и R31 в пользу $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$. Так как основным фторуглеродным радикалом при отсутствии водорода в смеси является CF_3 , в качестве доминирующего продукта R30 и R31 ожидаемо выступает CHF_3 (см. рис. 2, а). Немонотонное (с максимумом при 6–8% H_2) поведение концентрации этих частиц обусловлено аналогичным изменением скорости их образования по причине нарастающего дефицита CF_3 . Причиной этого является не только замедление генерации CF_3 по R1 из-за снижения содержания тетрафторметана в плазмообразующем газе, но и рост частоты гибели этих частиц при взаимодействии с атомами водорода по R26. Кроме того, группа атомно-молекулярных процессов R24–R28 обеспечивает эффективную конверсию F_2 , CF_x ($x = 1-3$) и CHF_x ($x = 1-3$) в молекулы HF. Это приводит к выполнению условия $n_{\text{HF}} > n_{\text{CF}_4}$ и доминированию молекул HF уже при содержаниях водорода в смеси более 5–6%. Отметим также, что константы скоростей R27 и R28 увеличиваются примерно на порядок величины при переходе от более насыщенных к менее насыщенным исходным частицам (например, $k_{27} \sim 3.0 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 3$ vs. $\sim 3.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 2$ и 1). Таким образом, преимущественная генерация радикалов с низкими x существенно замедляет снижение концентрации CF_2 (примерно в два раза при 3–13% H_2) по сравнению с CF_3 (примерно в 20 раз при 3–13% H_2) и приводит к росту концентрации CF. Еще одним важным моментом является тот факт, что частота гибели атомов фтора в паре R25 + R27 превышает совокупный эффект от группы гетерогенных

процессов R30–R32. Поэтому добавка водорода приводит к резкому росту частоты гибели атомов F и снижению их концентрации (примерно в 8 раз при 3–13% H_2 , см. рис. 2, а) на фоне слабого изменения скорости образования этих частиц в процессах электронного удара (см. рис. 2, б). Последний эффект обусловлен тем, что снижение суммарной скорости R1 + R2 почти полностью компенсируется R17, в том числе за счет $k_{17} > k_1 + k_2$. Концентрация атомов водорода ожидаемо увеличивается с ростом доли H_2 в смеси, однако характер этого изменения является более слабым по сравнению с y_{H_2} (см. рис. 2, а). Причинами здесь являются снижение эффективности образования атомов по R8 из-за аналогичного измерения концентрации электронов, а также их расходование в атомно-молекулярных процессах R24, R26 и R28. Последние составляют реальную конкуренцию гетерогенной рекомбинации атомарного водорода по “классическому” механизму $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ в составе R32.

По результатам оптико-спектральных измерений было найдено, что замещение CF_4 на H_2 при $y_{\text{Ar}} = \text{const}$ вызывает монотонное снижение интенсивности линии Ar 750.4 нм (примерно в 1.3 раза при 3–13% H_2 , рис. 3, а). Очевидной причиной этого является аналогичное изменение функции возбуждения $k_{e,\text{Ar}} n_e$ ($2.1-1.5 \text{ с}^{-1}$ при 3–13% H_2), обусловленное снижением концентрации электронов (см. рис. 1, а). Таким образом, результаты зондовой и спектральной диагностики плазмы находятся в согласии друг с другом. Из рис. 3, б можно видеть также, что имеет место хорошее согласие расчетных концентраций атомов фтора и водорода с результатами их актинометрического определения. Данный факт подтверждает адекватность кинетической схемы, использованной для моделирования плазмы, а также свидетельствует о корректности расчетных данных по составу газовой фазы.

Еще одним важным эффектом увеличения доли водорода в смеси является рост суммарной концентрации (примерно в 2.8 раз при 3–13% H_2 , см. рис. 2, а) и плотности потока ($\Gamma_{\text{pol}} = 1.6 \times 10^{16} - 5.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, или примерно в 3.6 раз при 3–13% H_2) полимеробразующих радикалов CH_xF_y ($x + y < 3$). Противоположные тенденции изменения последнего параметра и плотности потока атомов фтора Γ_F обеспечивают резкий рост отношения $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$ (0.4–11.8, или примерно в 25 раз при 3–13% H_2), отслеживающего изменение полимеризационной способности плазмы [20, 22, 34]. Ранее в работе [34] было показано, что аналогичные по абсолютной величине изменения отношения $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$ достигаются в смесях $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ при более чем половинном замещении тетрафторметана на второй фторуглеродный компонент. Таким образом, комбинирование тетрафторметана с водородом обеспечивает более широкие диапазоны

регулирования полимеризационной способности плазмы при меньшей концентрации газа-добавки. Данная особенность потенциально расширяет возможности плазмы CF_4 в процессах РИТ, требующих высокой селективности травления в паре SiO_2/Si .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических параметров и состава плазмы в смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ в условиях индукционного ВЧ (2 МГц) разряда. Установлено, что замещение тетрафторметана на водород при постоянном содержании аргона не приводит к существенным изменениям температуры электронов и суммарной частоты ионизации, но сопровождается снижением плотности и ростом электроотрицательности плазмы. Причиной последнего эффекта является рост суммарной частоты прилипания, обусловленный эффективным образованием молекул HF . При анализе кинетики нейтральных частиц найдено, что снижение концентрации атомов фтора с ростом доли водорода в смеси является значительно более резким по сравнению с изменением скорости их образования в плазме. Такая ситуация обусловлена увеличением частоты гибели атомов в реакциях вида $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, протекание которых обеспечивается гетерогенной рекомбинацией по механизму $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по концентрациям атомов фтора и водорода свидетельствует об адекватности кинетической схемы, использованной для моделирования плазмы. Еще одним важным эффектом увеличения содержания водорода в плазмообразующем газе является рост концентрации радикалов CH_xF_y ($x + y < 3$). Это свидетельствует о росте полимеризационной нагрузки плазмы на контактирующие с ней поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-0077 1, <https://rscf.ru/project/23-29-00771/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
2. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
3. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J., Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.

4. Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K. Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Tech. A. 1998. V. 16. P. 87–95.
5. Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S., Dalton T.J. Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide, J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 53–60.
6. Schaepkens M., Standaert T.E.F.M., Rueger N.R., Sebel P.G.M., Oehrlein G.S., Cook J. M. Study of the SiO_2 -to- Si_3N_4 etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO_2 -to-Si mechanism, J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 26–37.
7. Plumb I.C., Ryan K.R. A model of the chemical processes occurring in CF_4/O_2 discharges used in plasma etching. Plasma Chem. Plasma Process. 1986. V. 6. P. 205–230.
8. Kimura T., Noto M., Experimental study and global model of inductively coupled CF_4/O_2 discharges, J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 063303 (1–9).
9. Efremov A.M., Bashmakova D.E., Kwon K.-H. Features of plasma composition and fluorine atom kinetics in $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ gas mixture, Chem. Chem. Tech. 2023. P. 66. No. 1. P. 48–55.
10. Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., M.J. Kushner. Properties of $\text{c-C}_4\text{F}_8$ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ discharges, J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 511–530.
11. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. A comparison of CF_4 , CHF_3 and $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}/\text{O}_2$ Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications. Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. P. 1671–1689.
12. Baek S.Y., Efremov A.M., Bobylev A.V., Choi G., Kwon K.-H. On relationships between plasma chemistry and surface reaction kinetics providing the etching of silicon in CF_4 , CHF_3 , and C_4F_8 gases mixed with oxygen, Materials. 2023. V. 16. P. 5043 (1–18).
13. Marra D.C., Aydil E.S. Effect of H_2 addition on surface reactions during CF_4/H_2 plasma etching of silicon and silicon dioxide films, J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15. P. 2508–2517.
14. Knizikevicius R. Real dimensional simulation of SiO_2 etching in $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ plasma, Appl. Surface Sci. 2004. V. 222. P. 275–285.
15. Gorobchuk A. Numerical modeling of silicon processing technology in CF_4/H_2 plasma, Proceedings of 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). Omsk, Russia, 2015. P. 1–4.
16. Kim D.S., Kim J.B., Ahn D.W., Choe J.H., Kim J.S., Jung E.S., Pyo S.G. Atomic Layer Etching Applications in Nano-Semiconductor Device Fabrication, Electron. Mater. Lett. 2023. V. 19. P. 424–441.
17. Kim Y., Kang H., Ha H., Kim C., Cho S., Chae H. Plasma atomic layer etching of molybdenum with surface fluorination, Applied Surface Science. 2023. V. 627. P. 157309.
18. Kim S.Y., Park I.-S., Ahn J. Atomic layer etching of SiO_2 using trifluoriodomethane, Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 153045.
19. Kuzmenko V., Lebedinskij Y., Miakonkikh A., Rudenko K.V. Selective atomic layer etching of Al_2O_3 , AlN_x and HfO_2

- in conventional ICP etching tool, Vacuum. 2023. V. 207. P. 111585.
20. Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process, Russian Microelectronics. 2020. V. 49. No. 3. P. 157–165.
 21. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF_4 , Cl_2 and $\text{HBr} + \text{Ar}$ inductively coupled plasmas for dry etching applications. Thin Solid Films. 2017. V. 629. P. 39–48.
 22. Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H. On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based thin films (SiC , SiO_2 and Si_xN_y) in multi-component fluorocarbon gas mixtures. Materials. 2021. V. 14, P. 1432 (1–27).
 23. Shun'ko E.V. Langmuir Probe in Theory and Practice. Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
 24. Herman I.P. Optical diagnostics for thin film processing. San Diego: Academic Press, 1996.
 25. Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T. Actinometry of O, N and F atoms, J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 075202 (1–17).
 26. Christophorou L.G., Olthoff J.K. Fundamental electron interactions with plasma processing gases. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
 27. Raju G.G. Gaseous electronics. Tables, atoms and molecules. Boca Raton: CRC Press, 2017.
 28. Skoro N., Puac N., Lazovi S., Cvelbar U., Kokkoris G., Gogolides E. Characterization and global modelling of low-pressure hydrogen-based RF plasmas suitable for surface cleaning processes, J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 475206 (1–13).
 29. Iordanova S., Koleva I., Paunskas T. Hydrogen degree of dissociation in a low pressure tandem plasma source, Spectroscopy Letters. 2011. V. 44. P. 8–16.
 30. Kimura T., Kasugai H. Properties of inductively coupled rf Ar/H_2 plasmas: Experiment and global model, J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 083308 (1–9).
 31. Lavrov B.P., Pipa A.V. Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma, Optics and Spectroscopy. 2002. V. 92. No. 5. P. 647–657.
 32. Celik Y., Aramaki M., Luggenholscher D., Czarnetzki U. Determination of electron densities by diode-laser absorption spectroscopy in a pulsed ICP, Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 015022 (1–12).
 33. Cunge G., Ramos R., Vempaire D., Touzeau M., Neijbauer M., Sadeghi N. Gas temperature measurement in CF_4 , SF_6 , O_2 , Cl_2 , and HBr inductively coupled plasmas, J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. No. 3. P. 471–478.
 34. Efremov A., Son H. J., Choi G., Kwon K.-H. On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures, Vacuum. 2022. V. 206. P. 111518 (1–10).
 35. Ho P., Johannes J.E., Buss R.J. Modeling the plasma chemistry of C_2F_6 and CHF_3 etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data, J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. P. 2344–2367.
 36. Proshina O.V., Rakhimova T.V., Zotovich A.I., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Rakhimov A.T. Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF_4 and Ar/CHF_3 CCP discharges. Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 075005 (1–26).
 37. Gogolides D., Mary D., Rhallabi A., Turban G. RF Plasmas in Methane: Prediction of Plasma Properties and Neutral Radical Densities with Combined Gas-Phase Physics and Chemistry Model, Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. P. 261–270.
 38. Herrebout D., Bogaerts A., Yan M. et al. One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers, J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 570–579.
 39. Semenova O.A., Efremov A.M., Barinov S.M., Svetsov V.I. Kinetics and concentration of active particles in nonequilibrium low temperature methane plasma. High Temperature. 2014. V. 52. No. 3. P. 348–355.
 40. Adams N.G., Smith D. Dissociative attachment reactions of electrons with strong acid molecules, J. Chem. Phys. 1986. V. 86. P. 6728–6731.
 41. Abouaf R., Teillet-Billy D. Fine structure in the dissociative attachment cross sections for HBr and HF , Chem. Phys. Letters. 1980. V. 73. No. 1. P. 106–109.
 42. Xu Y., Gallup G. A., Fabrikant I. I. Dissociative electron attachment to vibrationally and rotationally excited H_2 and HF molecules, Phys. Rev. A. 2000. V. 61. P. 052705 (1–7).
 43. Chantry P.J. A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density, J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 1141–1148.

PARAMETERS AND COMPOSITION OF PLASMA IN A MIXTURE OF $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$: EFFECT OF THE CF_4/H_2 RATIO

A. V. Miakonkikh^a, V. O. Kuzmenko^a, A. M. Efremov^b, K. V. Rudenko^a

^aValiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

A study of the electrophysical parameters of plasma and the kinetics of plasma-chemical processes in $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ mixture by varying the CF_4/H_2 ratio were carried out. Using diagnostic methods and plasma modeling together, it was found that replacing tetrafluoromethane with hydrogen a) leads to a decrease in plasma density and an increase in electronegativity; and b) causes a disproportionately sharp drop in the concentration of fluorine atoms. The reason for the latter effect is an increase in the frequency of death of atoms in reactions of the form $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, initiated by heterogeneous recombination according to the $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow$

CHF_x mechanism. A simultaneous increase in the concentration of polymer-forming radicals CH_xF_y ($x + y < 3$) indicates an increase in the polymerization load of the plasma on the surfaces in contact with it.

Keywords: tetrafluoromethane, hydrogen, plasma, diagnostics, modeling, ionization, dissociation, polymerization

REFERENCES

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press, 2000.
2. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
3. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
4. Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K. Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Tech. A. 1998. V. 16. P. 87–95.
5. Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S., Dalton T.J. Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide, J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 53–60.
6. Schaepkens M., Standaert T.E.F.M., Rueger N.R., Sebel P.G.M., Oehrlein G.S., Cook J.M. Study of the SiO_2 -to- Si_3N_4 etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO_2 -to-Si mechanism, J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 26–37.
7. Plumb I.C., Ryan K.R. A model of the chemical processes occurring in CF_4/O_2 discharges used in plasma etching. Plasma Chem. Plasma Process. 1986. V. 6. P. 205–230.
8. Kimura T., Noto M. Experimental study and global model of inductively coupled CF_4/O_2 discharges, J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 063303 (1–9).
9. Efremov A.M., Bashmakova D.E., Kwon K.-H. Features of plasma composition and fluorine atom kinetics in $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ gas mixture, Chem. Chem. Tech. 2023. V. 66. No. 1. P. 48–55.
10. Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., M.J. Kushner. Properties of c- C_4F_8 inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ discharges, J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 511–530.
11. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. A comparison of CF_4 , CHF_3 and $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}/\text{O}_2$ Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications. Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. P. 1671–1689.
12. Baek S.Y., Efremov A.M., Bobylev A.V., Choi G., Kwon K.-H. On relationships between plasma chemistry and surface reaction kinetics providing the etching of silicon in CF_4 , CHF_3 , and C_4F_8 gases mixed with oxygen, Materials. 2023. V. 16. P. 5043 (1–18).
13. Marra D.C., Aydil E.S. Effect of H_2 addition on surface reactions during CF_4/H_2 plasma etching of silicon and silicon dioxide films, J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15. P. 2508–2517.
14. Knizikevicius R. Real dimensional simulation of SiO_2 etching in $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ plasma, Appl. Surface Sci. 2004. V. 222. P. 275–285.
15. Gorobchuk A. Numerical modeling of silicon processing technology in CF_4/H_2 plasma, Proceedings of 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). Omsk, Russia, 2015. P. 1–4.
16. Kim D.S., Kim J.B., Ahn D.W. et al. Atomic Layer Etching Applications in Nano-Semiconductor Device Fabrication, Electron. Mater. Lett. 2023. V. 19. P. 424–441.
17. Kim Y., Kang H., Ha H., Kim C., Cho S., Chae H. Plasma atomic layer etching of molybdenum with surface fluorination, Applied Surface Science. 2023. V. 627. P. 157309.
18. Kim S.Y., Park I.-S., Ahn J. Atomic layer etching of SiO_2 using trifluoroiodomethane, Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 153045.
19. Kuzmenko V., Lebedinskij Y., Miakonkikh A. et al. Selective atomic layer etching of Al_2O_3 , AlN_x and HfO_2 in conventional ICP etching tool, Vacuum. 2023. V. 207. P. 111585.
20. Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process, Russian Microelectronics. 2020. V. 49. No. 3. P. 157–165.
21. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF_4 , Cl_2 and $\text{HBr} + \text{Ar}$ inductively coupled plasmas for dry etching applications. Thin Solid Films. 2017. V. 629. P. 39–48.
22. Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H. On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based thin films (SiC , SiO_2 and Si_3N_4) in multi-component fluorocarbon gas mixtures. Materials, 2021. V. 14. P. 1432 (1–27).
23. Shun'ko E.V. Langmuir Probe in Theory and Practice. Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
24. Herman I.P. Optical diagnostics for thin film processing. San Diego: Academic Press, 1996.
25. Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T. Actinometry of O, N and F atoms, J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 075202 (1–17).
26. Christophorou L.G., Olthoff J. K. Fundamental electron interactions with plasma processing gases. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
27. Raju G.G. Gaseous electronics. Tables, atoms and molecules. Boca Raton: CRC Press, 2017.
28. Skoro N., Puac N., Lazovi S., Cvelbar U., Kokkoris G., Gogolides E. Characterization and global modelling of low-pressure hydrogen-based RF plasmas suitable for surface cleaning processes, J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 475206 (1–13).
29. Iordanova S., Koleva I., Paunskan T. Hydrogen degree of dissociation in a low pressure tandem plasma source, Spectroscopy Letters. 2011. V. 44. P. 8–16.
30. Kimura T., Kasugai H. Properties of inductively coupled rf Ar/H_2 plasmas: Experiment and global model, J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 083308 (1–9).

31. *Lavrov B.P., Pipa A.V.* Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma, *Optics and Spectroscopy*. 2002. V. 92. No. 5. P. 647–657.
32. *Celik Y., Aramaki M., Luggenholscher D., Czarnetzki U.* Determination of electron densities by diode-laser absorption spectroscopy in a pulsed ICP, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 015022 (1–12).
33. *Cunge G., Ramos R., Vempaire D., Touzeau M., Neijbauer M., Sadeghi N.* Gas temperature measurement in CF_4 , SF_6 , O_2 , Cl_2 , and HBr inductively coupled plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2009. V. 27. No. 3. P. 471–478.
34. *Efremov A., Son H.J., Choi G., Kwon K.-H.* On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures, *Vacuum*. 2022. V. 206. P. 111518 (1–10).
35. *Ho P., Johannes J.E., Buss R.J.* Modeling the plasma chemistry of C_2F_6 and CHF_3 etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2001. V. 19. P. 2344–2367.
36. *Proshina O.V., Rakhimova T.V., Zotovich A.I., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Rakhimov A.T.* Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF_4 and Ar/CHF_3 CCP discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. P. 075005 (1–26).
37. *Gogolides D., Mary D., Rhallabi A., Turban G.* RF Plasmas in Methane: Prediction of Plasma Properties and Neutral Radical Densities with Combined Gas-Phase Physics and Chemistry Model, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34. P. 261–270.
38. *Herrebout D., Bogaerts A., Yan M. et al.* One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers, *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 570–579.
39. *Semenova O.A., Efremov A.M., Barinov S.M., Svetsov V.I.* Kinetics and concentration of active particles in nonequilibrium low temperature methane plasma, *High Temperature*. 2014. V. 52. No. 3. P. 348–355.
40. *Adams N.G., Smith D.* Dissociative attachment reactions of electrons with strong acid molecules, *J. Chem. Phys.* 1986. V. 86. P. 6728–6731.
41. *Abouaf R., Teillet-Billy D.* Fine structure in the dissociative attachment cross sections for HBr and HF , *Chem. Phys. Letters*. 1980. V. 73. No. 1. P. 106–109.
42. *Xu Y., Gallup G.A., Fabrikant I.I.* Dissociative electron attachment to vibrationally and rotationally excited H_2 and HF molecules, *Phys. Rev. A*. 2000. V. 61. P. 052705 (1–7).
43. *Chantry P.J.* A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density, *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 1141–1148.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕЖСОЕДИНЕНИЙ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ С ПРОЕКТНЫМИ НОРМАМИ МЕНЕЕ 5 нм

© 2024 г. А. Е. Рогожин^{а, *}, О. Г. Глаз^{а, b, **}

^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: rogozhin@ftian.ru

**E-mail: glaz@ftian.ru

Поступила в редакцию 28.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

По мере масштабирования интегральных схем на нижних уровнях системы металлизации возникает проблема — сопротивление медных дорожек быстро растет с уменьшением размеров. Это связано с увеличением вклада рассеяния электронов на поверхности и на границах зерен. Кроме того, для медных линий требуются барьерные слои фиксированной толщины, необходимые для предотвращения диффузии меди в low-k диэлектрик. Когда сечение дорожек уменьшается, вклад барьерных слоев в сопротивление дорожки оказывается слишком высоким. К тому же, при ширине дорожки менее 10 нм устойчивость меди к электромиграции оказывается недостаточна. Поэтому необходимо искать альтернативные материалы на замену меди, которые будут обеспечивать высокую устойчивость к электромиграции и низкое сопротивление дорожек. Наиболее перспективными кандидатами являются Ru, Mo, Rh, Ir. Достоинства и недостатки этих материалов рассмотрены в данной работе.

Ключевые слова: межсоединения, дамасцен процесс, low-k диэлектрики, рутений, кобальт, молибден, иридий, родий

DOI: 10.31857/S0544126924010111

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких десятилетий микроэлектронная промышленность следовала закону Мура, который предсказывал, что количество транзисторов в интегральной схеме (ИС) будет удваиваться каждые два года. Следовать этому эмпирическому закону удавалось из-за сочетания масштабирования, внедрения новых литографических методов, инновационных структур, совместной оптимизации дизайна и технологии, совершенствования оборудования и интеграции новых материалов.

Одним из новых материалов, который был внедрен для уменьшения RC -задержек систем межсоединений, в середине 1990-х гг. была медь. Благодаря низкому удельному сопротивлению и высокой устойчивости к электромиграции, медь стала основным материалом в межсоединениях на последующие три десятилетия [1]. Однако разработка процесса плазмохимического травления меди в рамках изготовления ИС оказалась чрезвычайно трудной задачей [2, 3]. Поэтому был разработан дамасцен процесс, основанный на травлении канавок и отверстий в диэлектрике, заполнении их металлом, и выравнивании структур с помощью химико-механической планаризации

(ХМП) [1]. Кроме того, существует двойной дамасцен процесс, в котором два уровня металлизации изготавливаются на одном этапе, что дает значительное преимущество по стоимости в сравнении с остальными методами.

По мере масштабирования ИС на нижних уровнях системы металлизации возникает необходимость формирования линий с шириной менее 10 нм. Сопротивление медных дорожек быстро растет с уменьшением размеров. Это связано с увеличением вклада рассеяния электронов на поверхности и на границах зерен [4, 5]. Кроме того, для медных линий требуются барьерные слои фиксированной толщины, необходимые для предотвращения диффузии меди в low-k диэлектрик. Поэтому, когда сечение дорожек уменьшается, вклад барьерных слоев в сопротивление дорожки может оказаться слишком высоким. К тому же устойчивость меди к электромиграции при ширине дорожки менее 10 нм оказывается недостаточна.

Компания Intel начала использовать кобальт в качестве проводника для первых двух уровней системы металлизации в 10-нанометровом технологическом процессе [6]. Несмотря на более высокое

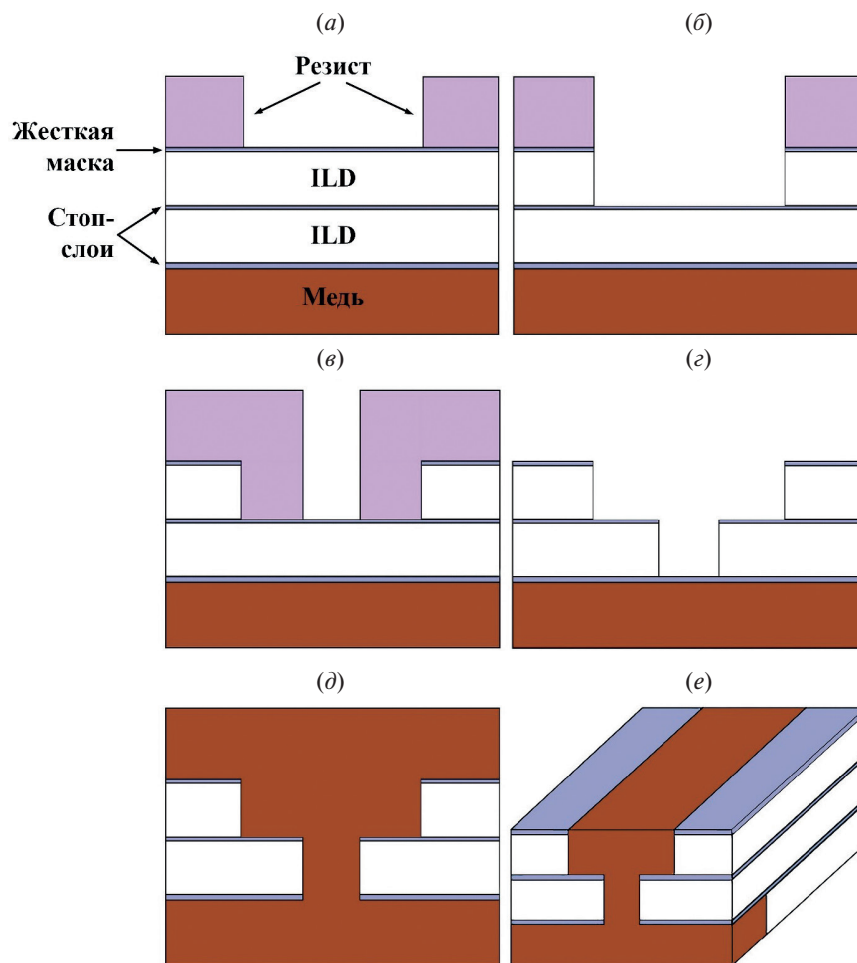


Рис. 1. Процесс TFVL.

сопротивление линий, чем у меди, кобальт, с его высокой устойчивостью к электромиграции и низким сопротивлением вертикальных контактов, соединяющих уровни системы металлизации, лучше подходит для дорожек шириной менее 20 нм [7, 8].

Таким образом, металлы межсоединений, не требующие барьерных слоев, имеющие низкое сопротивление вертикальных контактов, обладающие хорошей устойчивостью к электромиграции, обеспечивают значительные преимущества в проводимости и надежности [9–12]. Поэтому в настоящее время проводятся исследования с целью найти альтернативные материалы для замены меди на нижних уровнях металлизации.

2. МЕЖСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ

2.1. Медная технология

В сравнении с алюминием медь имеет более низкое удельное сопротивление и более устойчива к электромиграции. Благодаря низкому удельному

сопротивлению чипы с межсоединениями на основе меди демонстрируют более низкое энергопотребление. Поэтому при использовании меди возможно дальнейшее повышение плотности ИС. Высокая устойчивость к электромиграции меди обеспечивает существенный рост надежности ИС. Еще одним преимуществом меди является то, что нет необходимости в использовании вольфрама для соединения уровней металлизации друг с другом, а следовательно, исключаются дополнительные этапы процесса, а также проблемы с тепловыделением на границе раздела различных материалов. Однако у меди есть значительные недостатки — она обладает высокой диффузионной активностью, требующей применения барьерных слоев, а плазмохимическое травление меди в рамках процесса изготовления ИС — чрезвычайно сложный процесс [2, 3] из-за отсутствия летучих побочных продуктов. Поэтому для меди был разработан аддитивный метод — дамасцен процесс.

2.2. Дамасцен процесс

В этом процессе на поверхность пластины наносится low-k диэлектрик. Далее проводится плазмохимическое травление вертикальных отверстий (Via) и канавок (Trench) для проводящих линий [13, 14]. Затем медь осаждается с помощью CVD или в электрохимических/гальванических процессах [15]. В конце этапа медь планаризируется в процессе ХМП.

Дамасцен процесс бывает одиночным и двойным. В свою очередь, двойной дамасцен процесс подразделяют на VFTL (VIA First Trench Last) и TFVL (Trench First VIA Last) [16].

В *одиночном* дамасцен процессе слой с вертикальным отверстием и слой с канавками наносятся и структурируются друг за другом, так что требуется значительно больше этапов, чем в двойном, что экономически нецелесообразно.

В *двойном* дамасцен процессе на предыдущий слой металлизации наносится стек из слоев диэлектрика с низкой относительной диэлектрической проницаемостью (low-k), стоп-слоя и пассивирующего покрытия. В качестве материалов стоп-слоев для травления и пассивирующих покрытий применяются нитрид кремния (SiN) или карбид кремния (SiC).

Затем в процессе TFVL:

- с помощью литографии формируется резистивная маска (рис. 1, а);
- жесткая маска (SiN) и межслойный диэлектрик (ILD) протравливаются в процессе анизотропного сухого травления до тех пор, пока не будет

достигнут первый стоп-слой для травления. Затем резист удаляется (рис. 1, б);

- после этого проводится второй процесс литографии (рис. 1, в);
- проводится анизотропное травление нижнего слоя ILD. Нижний стоп-слой защищает медь предыдущего уровня металлизации от распыления;
- резист удаляется и наносится тонкий слой (Ta/TaN) в качестве барьера, предотвращающего диффузию осаждаемой позднее меди в ILD (рис. 1, г);
- наносится тонкий затравочный слой меди с помощью магнетронного распыления (рис. 1, д). С этим слоем проводится процесс электрохимического осаждения меди в вертикальные отверстия и канавки;
- проводится планаризация нанесенной меди в процессе ХМП (рис. 1, е).

Большим недостатком этого процесса является толстый слой резиста, который осаждается после травления канавок. Создать необходимые отверстия в таком толстом слое резиста сложно. По этой причине метод TFVL используется только в сравнительно крупных структурах.

В процессе VFTL:

- с помощью литографии формируется маска, и далее производится анизотропное травление ILD до тех пор, пока не будет достигнут нижний стоп-слой. Стоп-слой при этом не вскрывается (рис. 2, а). После этого резист удаляется;
- проводится второй процесс литографии, в результате которого нижний стоп-слой покрывается резистом (рис. 2, б);

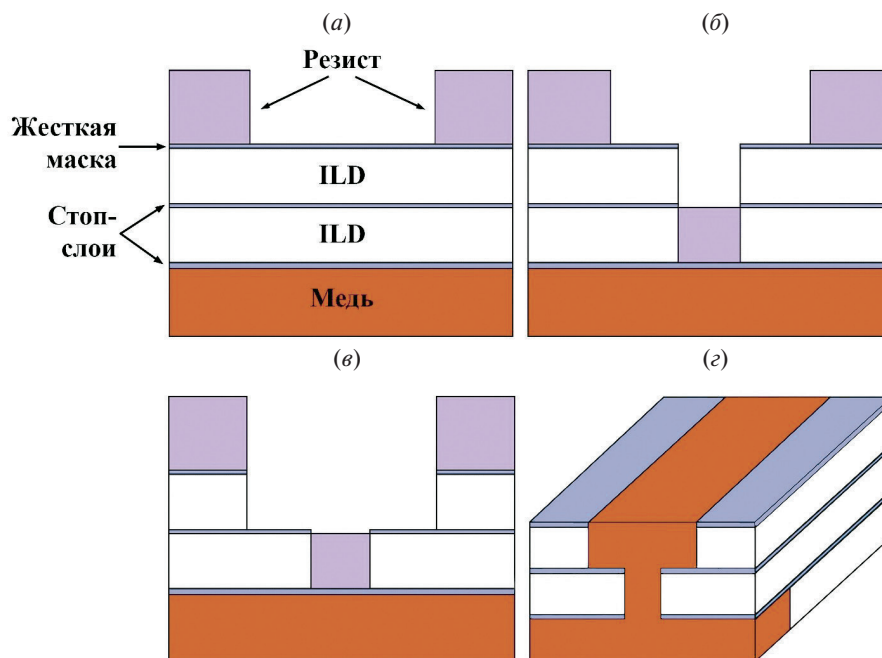


Рис. 2. Процесс VFTL.

· выполняются плазмохимическое травление области канавки, удаление резиста из нижней части вертикального отверстия и вскрытие стоп-слоя. Наносятся барьерный слой (нитрид тантала—тантал) и тонкий затравочный слой меди, далее проводится электрохимическое осаждение меди (рис. 2, в);

· производится планаризация с помощью ХМП (рис. 2, г).

2.3. Low-*k* технология

При миниатюризации структур интегральных схем расстояние между проводящими линиями в вертикальном и горизонтальном направлениях уменьшается. Для изоляции проводников друг от друга используются дополнительные слои межслойного диэлектрика (ILD).

Если проводники идут параллельно или пересекаются друг с другом на разных уровнях (рис. 3), возникают паразитные емкости. Величина паразитной емкости влияет на электрические характеристики, например, на скорость переключения и энергопотребление.

Емкость C можно оценить по формуле плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon_0 k S}{d}, \quad (1)$$

где ε_0 — электрическая постоянная; k — относительная диэлектрическая проницаемость ILD; S — площадь электродов; d — расстояние между электродами.

Снизить паразитную емкость можно, если уменьшить ε и S или увеличить d . Поскольку уменьшить площадь электродов и увеличить расстояние между линиями невозможно в силу правил масштабирования, единственный доступный способ снизить паразитную емкость — уменьшить k , поэтому необходимы диэлектрики с низким значением k — low- k диэлектрики.

Традиционный диэлектрик SiO_2 имеет относительную диэлектрическую проницаемость 3.9. Материалы, k которых меньше, чем у SiO_2 , называются low- k диэлектриками, или ultra low- k (если k менее 2.4) [19].

Для уменьшения диэлектрической проницаемости материала существует два основных подхода:

1) уменьшение поляризуемости связей внутри диэлектрика с помощью изменения состава;

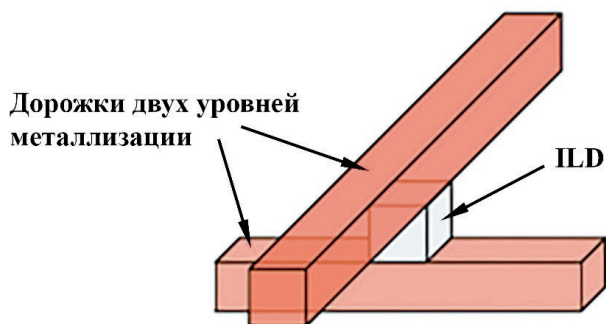


Рис. 3. Пересечение двух дорожек.

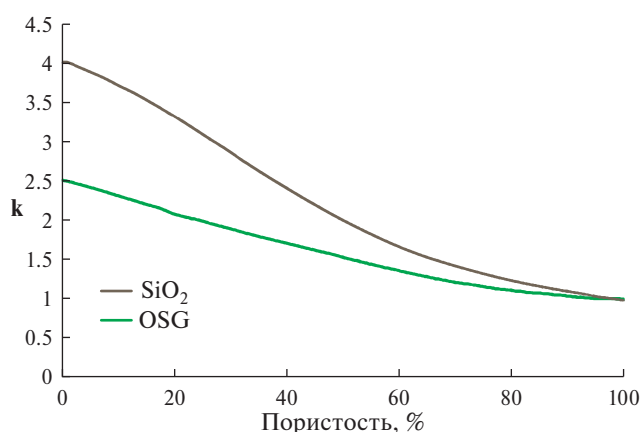


Рис. 4. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости от пористости.

2) уменьшение количества связей за счет создания пористости в диэлектрике.

Поляризуемость может быть уменьшена с помощью использования материалов с меньшим количеством полярных групп. Это фторированные (FSG, $k = 3.6$) или органические (OSG) оксиды кремния (табл. 1) [17, 18]. Однако для более мелких структур этого подхода недостаточно, поэтому используются пористые структуры. Поры могут быть созданы путем добавления полимеров, которые затем удаляются в процессе термического отжига. В случае SiO_2 необходима пористость (доля объема пор в общем объеме пористого тела) около 50% для достижения диэлектрической проницаемости 2. Если используется диэлектрик с диэлектрической проницаемостью 2.5, необходимо создать пористость 22% для достижения диэлектрической проницаемости 2 (рис. 4).

Однако у этого подхода есть несколько недостатков. У пористого материала механическая прочность оказывается ниже. Кроме того, технологические газы или медь могут диффундировать в поры, вызывая увеличение диэлектрической проницаемости или токи утечки. Для нивелирования этих проблем необходимо, чтобы поры были

Таблица 1. Органические оксиды кремния

Химическая формула	k
SiO_2	4.0
$\text{SiO}_{1.5}\text{CH}_3$	3.0
$\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$	2.7
$\text{SiO}_{0.5}(\text{CH}_3)_3$	2.55

распределены равномерно в объеме слоя и не соприкасались друг с другом. Чтобы избежать диффузии меди в ILD, требуются барьерные слои.

Low- k диэлектрики содержат органические компоненты, поэтому в процессе проявления свойства ILD могут меняться. Чтобы решить эту проблему, необходимо нанесение дополнительных слоев (например, нитрида кремния в качестве жесткой маски).

3. ПРОБЛЕМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ НА НИЖНИХ УРОВНЯХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

По мере уменьшения масштабов медных межсоединений на нижних уровнях металлизации возникают проблемы: увеличение удельного сопротивления вследствие размерного эффекта и электромиграция. Эти проблемы приводят к снижению энергоэффективности и надежности, а также к увеличению задержек.

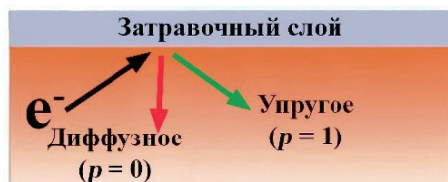
3.1. Размерный эффект

Увеличение удельного сопротивления с уменьшением размеров называется размерным эффектом. Его основными причинами являются процессы рассеяния электронов на внешней поверхности и границах зерен. Существуют классические модели Фукса—Зондхеймера (ФС) и Майадаса—Шацкеса (МС), которые учитывают эти эффекты. В приближениях первого порядка вклады от этих эффектов добавляются к удельному сопротивлению. Второе слагаемое в уравнении (2) является вкладом рассеяния электронов на внешней поверхности и на границе между металлом и затравочным слоем, а третье слагаемое — вкладом от рассеяния на границах зерен:

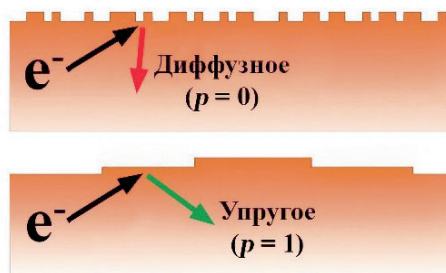
$$\rho = \rho_0 + \rho_0 \lambda \frac{3(1-p)}{4d} + \rho_0 \lambda \frac{3R}{2D(1-R)}, \quad (2)$$

где ρ_0 — удельное объемное сопротивление; λ — средняя длина свободного пробега электрона; p — феноменологический параметр рассеяния; d — ширина дорожки; R — коэффициент отражения электрона от границы; D — размер зерна.

(a)



(б)



(в)

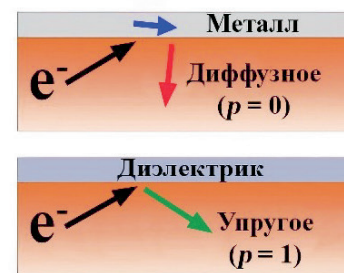


Рис. 5. Поверхностное рассеяние электронов (a) может быть упругим и диффузным. Для преобладания упругого рассеяния требуется (б) атомарно гладкая поверхность и диэлектрический затравочный слой с низкой плотностью локализованных состояний (в).

Увеличение вклада рассеяния электронов на внешней поверхности, в том числе на границе между металлом и затравочным слоем, является одной из основных причин увеличения удельного сопротивления межсоединений с уменьшением ширины линий. В классической модели Фукса—Зондхеймера [23, 24] для учета этого эффекта вводится феноменологический параметр рассеяния p . Когда $p = 0$, рассеяние является диффузным, а когда $p = 1$ — упругим (рис. 5, а). Диффузное рассеяние вызывает случайное изменение импульса электрона. При упругом рассеянии сохраняется составляющая импульса, параллельная поверхности. Превалирование механизма упругого рассеяния способствует уменьшению сопротивления линий.

К структурам для преобладания упругого рассеяния на границе раздела предъявляются два ключевых требования:

1. Граница должна быть атомарно гладкой. Это требование особенно критично при высокой локальной шероховатости (рис. 5, б). Ранее показано, что при низкой локальной шероховатости преимущественно наблюдается упругое рассеяние электронов на атомарно гладких уступах [25, 26]. Наличие слоев Ta и Ti на поверхности Cu может приводить к росту локальной шероховатости [27].

2. Плотность состояний на границе должна быть низкой, поскольку локализованные состояния могут выступать центрами рассеяния электронов, что в свою очередь приводит к преобладанию диффузного рассеяния (рис. 5, в). Это было показано экспериментально на эпитаксиальных слоях Cu (001), покрытых металлическими или диэлектрическими слоями. Добавление двух монослоев Al или четырех монослоев Ti на Cu приводит к преобладанию диффузного рассеяния электронов на поверхности [28, 29]. Однако последующее окисление этих слоев с образованием оксидов приводит к снижению удельного сопротивления из-за перехода к упругому рассеянию на границе между Cu и поверхностными оксидами [29]. Стоит отметить, что прямое окисление поверхности Cu не приводит к такому же снижению удельного сопротивления [30], потому

что граница Cu/CuO не является атомарно гладкой. Рассеяние на границах зерен также увеличивает сопротивление линий. Размер зерен в проводящих дорожках обычно зависит от ширины самой дорожки, поэтому в узких дорожках формируются мелкие зерна, а плотность границ зерен оказывается высокой. Вклад в сопротивление дорожки от рассеяния на границах зерен обратно пропорционален размеру зерна D и увеличивается с ростом коэффициента отражения электрона от границы R (рис. 6, а).

Есть два возможных пути уменьшения этого вклада:

1) увеличение размера зерна D . Если D намного больше, чем длина свободного пробега электрона, то вклад рассеяния электронов на границах зерен пренебрежимо мал по сравнению с вкладом электрон-фононного рассеяния. В частности, вклад в удельное сопротивление из-за рассеяния на границах зерен становится незначительным (менее 10%), если предположить, что размер зерна превышает 200 нм, средняя длина свободного пробега электрона составляет 30 нм, а коэффициент отражения электрона от границы — 30%. Также для узких дорожек рассеяние на границах зерен незначительно, если размер зерна намного больше, чем ширина дорожки. Его вклад в удельное сопротивление составляет менее 10%, если D в 10 раз больше ширины линии d ;

2) уменьшение коэффициента отражения электрона от границы R . Среднее R определяется экспериментально, путем количественной оценки распределения зерен по размерам и его влияния на удельное сопротивление. Например, для Cu $R = 0.25–0.43$ [31–35]. Но R может сильно меняться в зависимости от формы границ [36].

Для того чтобы снизить коэффициент отражения электрона от границы R , необходимо добиться:

1) небольшого изменения потенциала на границе. Рис. 6, б иллюстрирует, что для границы зерен, на которой узлы кристаллических решеток совпадают, характерно низкое изменение потенциала и, соответственно, низкая вероятность отражения электронов. В ином случае (рис. 6, в) пространственный заряд приводит к большому потенциальному барьеру и, соответственно, более высокому коэффициенту отражения электронов [37]. Необходимо либо изменить технологию формирования дорожек для получения таких границ, либо использовать легирующие примеси, компенсирующие пространственный заряд (рис. 6, г);

2) хорошего согласования электронных состояний вблизи поверхности Ферми в двух соседних зернах. Электрон, сталкивающийся с границей зерна с энергией E и импульсом p , может пересечь границу без рассеяния, если существует свободное состояние с такой же энергией E и таким же импульсом p в соседнем зерне. Согласование

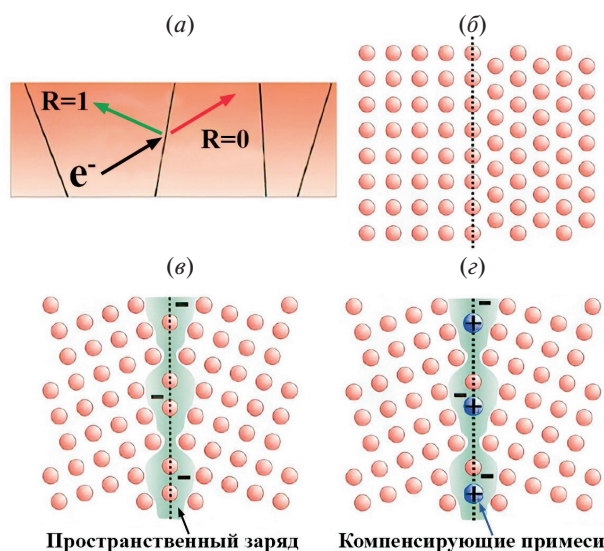


Рис. 6. Коэффициент отражения электрона от границы (а), граница зерен с совпадающими узлами решеток (б), с пространственным зарядом (в) и с компенсацией пространственного заряда (г).

электронных состояний определяется материалом проводника.

Классические модели Фукса—Зондхеймера и Майадаса—Шацкеса хорошо предсказывают вклады только до определенных размеров дорожек. Начиная с размеров менее 10 нм оценки начинают расходиться с экспериментальными данными [20–22]. Активно разрабатываются новые квантово-механические модели, которые смогут преодолеть ограничения классических моделей за счет правильного учета квантования и когерентного рассеяния на поверхностях, на границах зерен и в объеме проводника [21].

3.2. Электромиграция

Электромиграция — явление, при котором атомы металла перемещаются в проводнике под воздействием тока [38].

При высокой температуре и плотности тока движущиеся под действием электрического поля электроны сталкиваются с атомами решетки, передавая им часть импульса. Это приводит к постепенному перемещению атомов в сторону положительно заряженного электрода. В результате в проводнике появляются зоны, обедненные веществом. Сопротивление и плотность тока в этих зонах существенно возрастают, что приводит к еще большему локальному нагреву. Эффект электромиграции может привести к частичному или полному разрушению дорожки [39]. При уменьшении размеров ИС и увеличении их плотности вероятность возникновения дефектов из-за эффекта электромиграции существенно возрастает, так как плотность тока внутри схем растет [40].

Формирование пустот происходит в результате образования вакансий и их последующей коалесценции [41]. Влияние пустот на сопротивление особенно значительно в вертикальных дорожках и дорожках малых размеров. Разрушение начинается вблизи вертикальной дорожки, соединяющей уровни металлизации, и переходит на соседние уровни металлизации.

Время разрушения (t) описывается с помощью уравнения Блэка [42]:

$$t = Aj^{-n} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где j — плотность тока; n — параметр модели, значение которого находится в диапазоне от 1 до 2; E_a — энергия активации диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура. Энергия активации диффузии зависит от металла и механизма диффузии. Чем ниже энергия активации, тем быстрее происходит разрушение дорожки. Чтобы увеличить устойчивость к электромиграции, необходимо использовать материалы с наибольшей энергией активации.

4. ПОДХОД К ВЫБОРУ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УРОВНЕЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ M0—M1

Классическое выражение для размерного эффекта удельного сопротивления (2) показывает, что вклады сопротивления от рассеяния электронов на внешней поверхности и границах зерен пропорциональны произведению $\rho_0 \lambda$. Для металла с наименьшим произведением $\rho_0 \lambda$ ожидается наибольшая проводимость при малой ширине дорожки.

Произведение $\rho_0 \lambda$ не зависит от температуры и рассеяния электронов на примесях и кристаллических дефектах, поскольку в рамках классического транспортного описания рассеяние электронов вызывает увеличение ρ_0 и пропорциональное уменьшение λ . Поэтому $\rho_0 \lambda$ можно оценить аналитически без учета электрон-фоонных взаимодействий. Это было сделано для ряда металлов [43, 44]. Данные в соответствии с классическими моделями для 12 металлов, для которых произведение $\rho_0 \lambda$ оказывается ниже, чем у Cu, представлены в табл. 2 (два значения — для гексагональных кристаллических структур, в направлениях перпендикулярно и параллельно гексагональной оси соответственно).

Экспериментальные данные для удельного сопротивления линий квадратного сечения в зависимости от ширины d приведены на рис. 7. Можно заметить несоответствие между последовательностями предсказанного и экспериментального ранжирования материалов. Тем не менее этот список можно рассматривать в качестве отправной точки в поиске подходящих материалов. В частности, дорожки из трех металлов обладают более низким значением ρ , чем дорожки из меди. Это Ru,

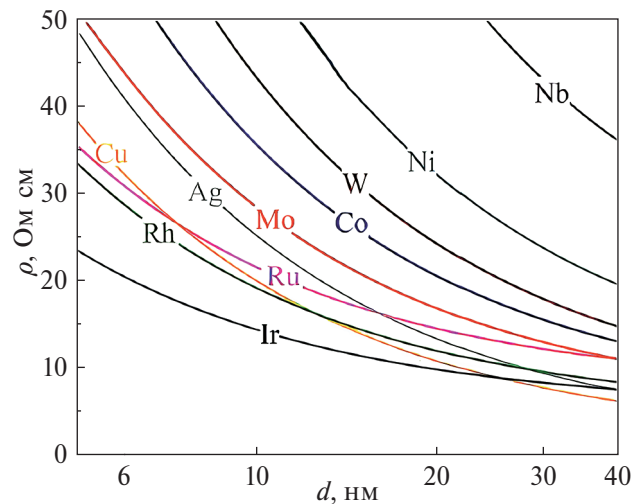


Рис. 7. Удельное сопротивление ρ поликристаллических дорожек с квадратным сечением в зависимости от их ширины d .

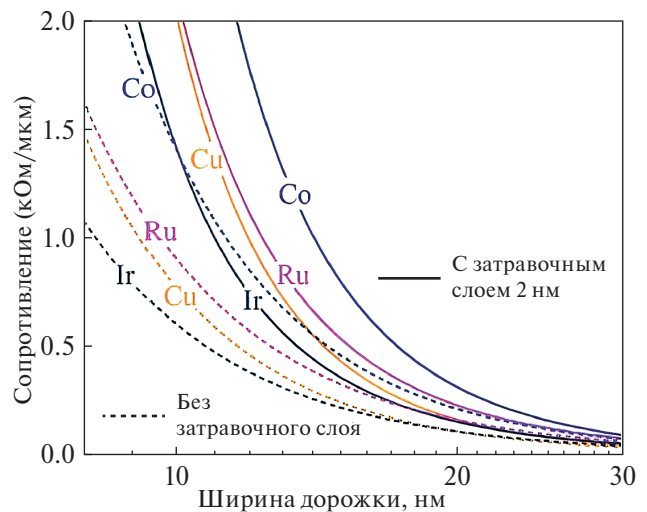


Рис. 8. Сопротивление дорожек с соотношением сторон сечения 2 : 1 от их ширины с затравочным слоем (2 нм) и без.

Rh, Ir при ширине дорожек d менее 7, 13 и 26 нм соответственно.

Интеграция барьерных и затравочных слоев значительно влияет на общее сопротивление линии. На рис. 8 представлен график зависимости сопротивления дорожек от их ширины с учетом затравочного слоя (2 нм) и без. Предположительно для Ru, Co, Cu требуются затравочные слои толщиной 0,3, 1,0, 2,0 нм соответственно [10, 45, 46]. Поэтому Ru может иметь преимущество.

Более высокая устойчивость к электромиграции также важна для проводника. Возможным параметром оценки устойчивости к электромиграции может служить температура плавления материала. На рис. 9 показано, как значение произведения $\rho_0 \lambda$

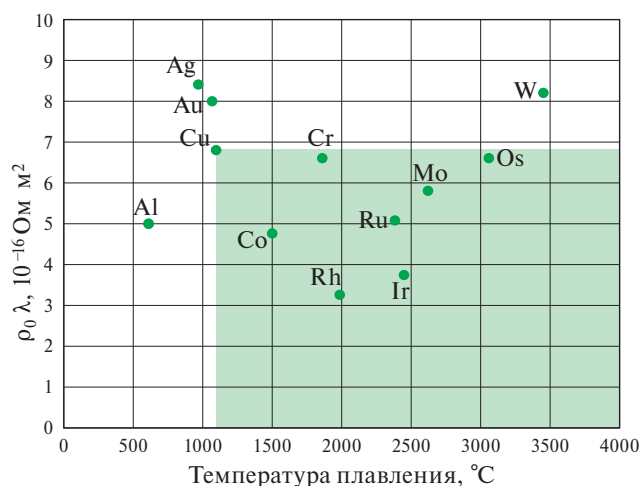


Рис. 9. Температура плавления и соответствующее произведение $\rho_0 \lambda$ для различных металлов.

соотносится с температурой плавления для некоторых металлов.

Перспективные материалы, которые превосходят медь по устойчивости к электромиграции и производству $\rho_0 \lambda$, находятся в зеленом квадрате.

Еще одним критерием для выбора новых материалов является возможность и простота технологического процесса формирования межсоединений. Подробнее наиболее перспективные материалы описаны в следующих разделах.

5. КОБАЛЬТ

На данный момент кобальт уже используется на нижних уровнях металлизации. Intel была первой компанией, которая использовала кобальт для формирования межсоединений в своем техпроцессе 10 нм на уровнях M0 и M1 [47]. Однако из-за технологических проблем с интеграцией кобальта на данный момент от него пришлось отказаться в пользу более совершенной медной технологии. Тем не менее TSMC и Samsung удалось преодолеть эти трудности, и они до сих пор используют кобальт на нижних уровнях металлизации в своих 7- и 5-нанометровых технологических процессах [48].

Для формирования системы металлизации из кобальта также используется дамасцен процесс. Заполнение канавок кобальтом происходит с помощью электролитического осаждения на систему из барьерного, адгезионного слоя TiN (сформированный с помощью CVD) и затравочного слоя кобальта (также сформированный с помощью CVD) [49].

Однозначным преимуществом дорожек из Co в сравнении с дорожками из Cu является возможность использования более тонких барьерных слоев. Есть и недостаток — электроотрицательность Co значительно выше, чем у Cu, поэтому

электроосаждение Co проходит с небольшим выходом по току. Этот недостаток устраняется с помощью внесения в раствор компонентов, понижающих pH (например, борной кислоты) [50].

Проводилось экспериментальное сравнение тестовых структур металлизации, изготовленных в соответствии с техпроцессом 10 нм, на основе Co и Cu. При формировании структур применялся двойной дамасцен процесс [49].

Применение кобальта вместо меди приводит к увеличению удельного сопротивления в 1.8 раз при площади поперечного сечения 1000 нм². Тем не менее более тонкие барьерные слои, необходимые для Co, позволяют снизить сопротивление вертикальных дорожек, что приводит к значительному уменьшению RC-задержек в локальных межсоединениях. К тому же на нижних уровнях металлизации (M0, M1) из-за малой длины дорожек разница в сопротивлении линий из Cu и Co незначительна [51]. Использование кобальта в дорожках обеспечивает предельную плотность тока как минимум в 100 раз выше, чем у дорожек из меди. Более высокая устойчивость к электромиграции Co дает значительное преимущество в надежности в сравнении с Cu. Однако стоит заметить, что у Co очень низкая теплопроводность, что приводит к росту локальной температуры.

6. ИРИДИЙ И РОДИЙ

Дорожки из иридия и родия при размерах менее 30 нм обладают самым низким сопротивлением среди всех кандидатов (см. рис. 13). Ir и Rh не требуют барьерных слоев, но для них характерна

Таблица 2. Список материалов с предсказанным $\rho_0 \lambda$

Материал	$\rho_0 \lambda (10^{-16} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2)$
Rh	3.2
Pt	3.4
Ir	3.7
Ru	5.1/3.8
Nb	3.9
Ni	4.1
Ta	4.2
Os	6.4/4.3
Co	4.9
Al	5.0
Fe	5.6
Mo	6.0
Cu	6.7

плохая адгезия к основным диэлектрикам (SiO_2 , Si_3N_4), поэтому необходимо использование адгезионных слоев. На данный момент в производственном процессе для других металлов используются слои TiN , TiO_x , TaN или TaO_x . Все они обладают низкой плотностью электронных состояний на границе с металлом, и поэтому предполагается, что они не будут влиять на поверхностное рассеяние электронов. Что касается вертикальных дорожек, было обнаружено, что азотсодержащие слои (TiN и TaN) обеспечивают более низкое сопротивление в сравнении с кислородсодержащими слоями (TiO_x и TaO_x). С другой стороны, самая высокая адгезия обеспечивается слоями на основе Ti [56]. Таким образом, оптимальным адгезионным слоем для Ir и Rh является TiN .

В соответствии с теоретической оценкой энергии активации диффузии объемных Cu , Rh , Ir составляет 0,8, 1,5 и 2,6 эВ соответственно [56]. Поэтому можно ожидать, что устойчивость к электромиграции Rh и Ir окажется довольно высокой, сопоставимой с устойчивостью Ru .

Существенным недостатком является высокая цена этих материалов. Родий дороже золота примерно в 11 раз, а иридий — в 3 раза. Это ограничивает их потенциальное применение в микроэлектронной промышленности.

7. МОЛИБДЕН

Молибден немного уступает кобальту по производству $\rho_0\lambda$. Структуры из молибдена могут быть реализованы с помощью субтрактивного подхода. К тому же Mo не требует барьерных слоев и обладает наибольшей температурой плавления и теплопроводностью среди всех кандидатов.

Плазмохимическое травление Mo возможно в различных процессах на основе галогенов: фтора, хлора и брома. С одной стороны, это обеспечивает высокую селективность травления по отношению к фоторезистам. С другой стороны, требуется применение стоп-слоев. У Mo нет проблем с адгезией к основным диэлектрикам, поэтому адгезионные слои использовать не нужно.

В процессе формирования структур может возникнуть проблема, связанная со спонтанным окислением Mo после нанесения пленки и в процессе травления [52]. В результате образуется слой оксида молибдена толщиной 2 нм. Например, в дорожке шириной 16 нм MoO_x суммарно занимает 4 нм. Это приводит к увеличению сопротивления дорожки из Mo примерно на 30% в сравнении с дорожкой из молибдена без оксида. Для линий шириной 10 нм и шагом 20 нм это может привести к повышению сопротивления более чем на 60%, что становится серьезным препятствием для интеграции Mo в межсоединения.

Возможно, решением проблемы будет являться инкапсуляция диэлектриком дорожек молибдена

сразу же после травления. Такой процесс осаждения должен быть безкислородным. Чтобы избежать значительного ухудшения емкости, материал инкапсулирующего слоя должен иметь низкое значение диэлектрической проницаемости. Выбор подходящего материала инкапсулирующего слоя и метода осаждения, отвечающих всем этим требованиям, — важная задача, позволяющая интегрировать Mo на нижних уровнях металлизации.

8. РУТЕНИЙ

Рутений является одним из самых перспективных кандидатов на замену меди. На конференции ИТС2019 компания *imes* продемонстрировала тестовый образец с системой металлизации в соответствии с трехнанометровым технологическим процессом. При формировании структур применялся двойной дамасцен процесс. На нижних уровнях были реализованы безбарьерные межсоединения из рутения (Ru) и использовался диэлектрик с диэлектрической проницаемостью $k = 3.0$. Было продемонстрировано снижение RC -задержек на 30% по сравнению с предыдущими поколениями медной металлизации. При этом не наблюдалось снижения надежности [53].

В отличие от меди, структуры из рутения могут быть реализованы с помощью субтрактивного подхода на основе плазмохимического или атомно-слоевого травления металла, а также возможна реализация системы металлизации без барьерных слоев, что может привести к снижению сопротивления линий [52]. Обычно плазмохимическое травление Ru проводится в кислородной плазме. Это возможно благодаря образованию летучего RuO_4 [55]. С другой стороны, Ru очень устойчив к травлению в галогенсодержащей плазме. Поскольку большинство материалов в современных интегральных схемах устойчивы к травлению в кислородной плазме, интеграция Ru в качестве металла межсоединений может быть очень удобной и не требует применения стоп-слоев.

Также в 2020 г. был предложен “полудамасцен” процесс. Сначала формируется вертикальное отверстие в диэлектрике, заполняется металлом (например, рутением) до тех пор, пока на диэлектрике не образуется слой металла нужной толщины. А затем на этот слой металла наносится жесткая маска и проводится литография. С помощью плазмохимического травления формируются металлические линии. Таким образом, возможно формирование воздушных зазоров между металлическими линиями, позволяющих существенно снизить паразитные емкости. Такое решение особенно актуально для линий с высоким аспектным отношением, позволяющим снизить сопротивление. Использование безбарьерной рутениевой системы металлизации с воздушными зазорами, полученной с помощью полудамасцен процесса, позволяет существенно снизить RC -задержки.

Таким образом, возможны несколько подходов к формированию системы металлизации из рутения: двойной дамасцен, “полудамасцен”, субтрактивный процессы. Для рутения характерна низкая адгезия к диэлектрическим материалам, таким как SiO_2 и Si_3N_4 , поэтому необходимо применение адгезионных слоев TiN или TiO_2 . Также рутений обладает лучшей устойчивостью к электромиграции, медь и кобальт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены проблемы в ИС, связанные с системой металлизации. Когда ширина дорожек достигает размера 10 нм, а расстояние между ними — 20 нм, медные дорожки перестают удовлетворять требованиям к сопротивлению и устойчивости к электромиграции. Ведутся исследования, направленные на поиск новых материалов для межсоединений.

Были рассмотрены достоинства и недостатки основных кандидатов. Кобальт обеспечивает большие преимущества в надежности (по сравнению с медью) из-за большей устойчивости к электромиграции и небольшое снижение RC -задержек благодаря возможности использования барьерных слоев толщиной около 1 нм.

Дорожки из иридия и родия обладают самым низким сопротивлением при малых размерах. Также они имеют более высокие энергии активации диффузии, чем медь, что может говорить о высокой устойчивости к электромиграции. Однако для интеграции этих материалов необходимо использование адгезионных слоев. Также проблемой является их высокая цена.

Молибден может быть одним из лучших кандидатов. Цена этого материала сравнительно низкая, при этом он обладает такими же высокими характеристиками, как и Ru. Есть проблемы, связанные со спонтанным окислением, в результате которого объемная доля Mo в линиях значительно снижается, что приводит к существенному увеличению сопротивления дорожек. Пока проблема с окислением молибдена не будет решена, говорить о интеграции Mo на нижних уровнях металлизации рано.

С точки зрения характеристик и технологий формирования системы металлизации, рутений является самым перспективным кандидатом. Этот материал обеспечивает высокую надежность и значительные уменьшения RC -задержек. Хотя цена рутения довольно высока, тем не менее необходимо учитывать возможность значительного снижения стоимости процесса формирования системы металлизации благодаря возможности перехода к субтрактивному процессу.

Таким образом, рутений и молибден являются самыми перспективными материалами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки России по теме FFNN-2022-0021.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seehra M., Bristow A. (ed.). Noble and Precious Metals: Properties, Nanoscale Effects and Applications. BoD — Books on Demand, 2018.*
2. *Wen L., Yamashita F., Tang B., Croes K., Tahara S., Shimoda K., Tökei Z. IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2015. С. 173.*
3. *Wu F., Levitin G., Hess D.W. Low-temperature etching of Cu by hydrogen-based plasmas // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. Т. 2. № 8. С. 2175–2179.*
4. *Kapur P., McVittie J.P., Saraswat K.C. Technology and reliability constrained future copper interconnects. I. Resistance modeling // IEEE Transactions on Electron Devices. 2002. Т. 49. № 4. С. 590–597.*
5. *Gall D. The search for the most conductive metal for narrow interconnect lines // Journal of Applied Physics. 2020. Т. 127. № 5.*
6. *Yeoh A., Madhavan A., Kybert N., Anand S., Shin J., Asoro M. IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2018. С. 144.*
7. *Bekiaris N., Mont F.W., Zhang X., Wang W., Kelly J.J., Standaert T.E., Quon R., Ryan E.T. IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE. 2017. Т. 2017. С. 1–3.*
8. *Hegde G., Bowen R.C., Simka H. IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2018. С. 163.*
9. *Kamineni V., Raymond M., Siddiqui S., Mont F., Tsai S., Niu C., L'Herron B. IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC, AMC) // IEEE International Interconnect Technology Conference IITC. IEEE, 2016. С. 105.*
10. *Wen L., Cui Y., Kuwahara Y., Mori K., Yamashita H. Atomic layer deposition of ruthenium with TiN interface for sub-10 nm advanced interconnects beyond copper // ACS applied materials & interfaces. 2016. Т. 8. № 39. С. 26119–26125.*
11. *Fan S.S.C., Chen J.H.C., Kamineni V.K., Zhang X., Raymond M., Labelle C. IEEE International*

- Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE. 2017. T. 2017. C. 1–3.
12. *Nogami T., Patlolla R., Kelly J., Briggs B., Huang H., Demarest J., Paruchuri V.* Cobalt/copper composite interconnects for line resistance reduction in both fine and wide lines // 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2017. C. 1–3.
13. *West A.C.* Theory of filling of high-aspect ratio trenches and vias in presence of additives // Journal of the Electrochemical Society. 2000. T. 147. № 1. C. 227.
14. *Andricacos P.C., Uzoh C., Dukovic J.O., Horkans J., Deligianni H.* // IBM J. Res. Develop. 1998. T. 42. C. 567.
15. *Broadbent E.K., McInerney E.J., Gochberg L.A., Jackson R.L.* Experimental and analytical study of seed layer resistance for copper damascene electroplating // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1999. T. 17. № 6. C. 2584–2595.
16. *Wolf S.* Process technology // Silicon Processing for the VLSI Era. 1986. T. 1. C. 532.
17. *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryan D., Lacopi F., Brongersma S.H., Yanovitskaya Z.S.* Low dielectric constant materials for microelectronics // Journal of Applied Physics. 2003. T. 93. № 11. C. 8793–8841.
18. *Cheng Y.L., Wang Y.L., Liu C.W., Wu Y.L., Lo K.Y., Liu C.P., Lan J.K.* Characterization and reliability of low dielectric constant fluorosilicate glass and silicon rich oxide process for deep sub-micron device application // Thin Solid Films. 2001. T. 398. C. 533–538.
19. *Penny C., Gates S., Peethala B., Lee J., Priyadarshini D., Nguyen S., Huang E.* Reliable airgap BEOL technology in advanced 48 nm pitch copper/ULK interconnects for substantial power and performance benefits // 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2017. C. 1–4.
20. *Choi D., Liu X., Schelling P.K., Coffey K.R., Barmak K.* Failure of semiclassical models to describe resistivity of nanometric, polycrystalline tungsten films // Journal of Applied Physics. 2014. T. 115. № 10.
21. *Munoz R.C., Arenas C.* Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces // Applied Physics Reviews. 2017. T. 4. № 1.
22. *Zhou T., Gall D.* Resistivity scaling due to electron surface scattering in thin metal layers // Physical Review B. 2018. T. 97. № 16. C. 165406.
23. *Fuchs K.* The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press. 1938. T. 34. № 1. C. 100–108.
24. *Sondheimer E.H.* The mean free path of electrons in metals // Advances in physics. 2001. T. 50. № 6. C. 499–537.
25. *Zheng P.Y., Deng R.P., Gall D.* Ni doping on Cu surfaces: Reduced copper resistivity // Applied Physics Letters. 2014. T. 105. № 13.
26. *Purswani J.M., Gall D.* Surface morphological evolution during annealing of epitaxial Cu (001) layers // Journal of Applied Physics. 2008. T. 104. № 4.
27. *Chawla J.S., Gall D.* Specular electron scattering at single-crystal Cu (001) surfaces // Applied Physics Letters. 2009. T. 94. № 25.
28. *Milosevic E., Gall D.* Copper interconnects: Surface state engineering to facilitate specular electron scattering // IEEE Transactions on Electron Devices. 2019. T. 66. № 6. C. 2692–2698.
29. *Орлов А.А., Резванов А.А., Гвоздев В.А., Орлов Г.А., Серегин Д.С., Кузнецов П.И., Блумберг Т., Веселов А.А., Сузуки Т., Морозов Е.Н., Воротилов К.А.* Диэлектрический барьер в субтрактивном процессе формирования системы медной металлизации // Микроэлектроника. 2022. T. 51. № 6. C. 478–487.
30. *Chawla J.S., Zahid F., Guo H., Gall D.* Effect of O₂ adsorption on electron scattering at Cu (001) surfaces // Applied Physics Letters. 2010. T. 97. № 13.
31. *Plombon J.J., Andideh E., Dubin V.M., Maiz J.* Influence of phonon, geometry, impurity, and grain size on copper line resistivity // Applied physics letters. 2006. T. 89. № 11.
32. *Barmak K., Darbal A., Ganesh K.J., Ferreira P.J., Rickman J.M., Sun T., Coffey K.R.* Surface and grain boundary scattering in nanometric Cu thin films: A quantitative analysis including twin boundaries // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2014. T. 32. № 6.
33. *Chawla J.S., Gstrein F., O'Brien K.P., Clarke J.S., Gall D.* Electron scattering at surfaces and grain boundaries in Cu thin films and wires // Physical Review B. 2011. T. 84. № 23. C. 235423.
34. *Sun T., Yao B., Warren A.P., Barmak K., Toney M.F., Peale R.E., Coffey K.R.* Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films // Physical Review B. 2010. T. 81. № 15. C. 155454.
35. *Lim J.W., Mimura K., Isshiki M.* Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition // Applied Surface Science. 2003. T. 217. № 1–4. C. 95–99.
36. *Kim T.H., Zhang X.G., Nicholson D.M., Evans B.M., Kulkarni N.S., Radhakrishnan B., Li A.P.* Large discrete resistance jump at grain boundary in copper nanowire // Nano letters. 2010. T. 10. № 8. C. 3096–3100.
37. *Lanzillo N.A.* Ab Initio evaluation of electron transport properties of Pt, Rh, Ir, and Pd nanowires for advanced interconnect applications // Journal of Applied Physics. 2017. T. 121. № 17.

38. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние точечных дефектов на возникновение электромиграции в проводнике с примесью // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 376–383.
39. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние точечных дефектов на скорость электромиграции по границе соединенных материалов // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 450–458.
40. *Cheng Y.-L., Lee S. Y., Chiu C., Wu K.* Back stress model on electromigration lifetime prediction in short length copper interconnects // 2008 IEEE International Reliability Physics Symposium. IEEE, 2008. С. 685–686.
41. *Валиев К.А., Гольдштейн Р.В., Житников Ю.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Теория и моделирование нано- и микропроцессов разрушения тонкопленочных проводников и долговечность металлизации интегральных схем. Часть I. Общая теория переноса вакансий, генерации механических напряжений и зарождения микрополостей при электромиграции. Дegradация и разрушение многоуровневой металлизации // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 6. С. 404–427.
42. *Lloyd J.R.* Black's law revisited — Nucleation and growth in electromigration failure // Microelectronics Reliability. 2007. Т. 47. № 9–11. С. 1468–1472.
43. *Gall D.* Electron mean free path in elemental metals // Journal of applied physics. 2016. Т. 119. № 8.
44. *Dutta S., Sankaran K., Moors K., Pourtois G., Van Elshocht S., Bömmels J., Adelmann C.* Thickness dependence of the resistivity of platinum-group metal thin films // Journal of Applied Physics. 2017. Т. 122. № 2.
45. *Van der Veen M.H., Jourdan M.H., Gonzalez V.V., Wilson C.J., Heylen N., Pedreira O.V., Tokei Z.* 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference, 2016.
46. *Dutta S., Moors K., Vandemaele M., Adelmann C.* IEEE Electron Device Lett. 39, 268 (2018).
47. *Dutta S., Moors K., Vandemaele M., Adelmann C.* Finite size effects in highly scaled ruthenium interconnects // IEEE Electron Device Letters. 2018. Т. 39. № 2. С. 268–271.
48. *Motoyama K.* EM performance improvements for Cu interconnects with Ru-based liner and Co cap in advanced nodes // 2021 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2021. С. 1–3.
49. *Sell B., An S., Armstrong J., Bahr D., Bains B., Bambery R., Young N.* Intel 4 CMOS technology featuring advanced FinFET transistors optimized for high density and high-performance computing // 2022 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (VLSI Technology and Circuits). IEEE, 2022. С. 282–283.
50. *Griggio F., Palmer J., Pan F., Toledo N., Schmitz A., Tsameret I.* Reliability of dual-damascene local interconnects featuring cobalt on 10 nm logic technology // 2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). IEEE, 2018. С. 6E. 3–1–6E. 3–5.
51. *Shalyt E., Palvov M., Yan X., Lin D.* Process metrology of cobalt damascene interconnects // 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC/AMC). IEEE, 2016. С. 186–188.
52. *Yeoh A., Madhavan A., Kybert N., Anand S., Shin J., Asoro M.* Interconnect stack using self-aligned quad and double patterning for 10 nm high volume manufacturing // 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2018. С. 144–147.
53. *Decoster S., Camerotto E., Murdoch G., Kundu S., Le Q.T., Tökei Z., Lazzarino F.* Patterning challenges for direct metal etch of ruthenium and molybdenum at 32 nm metal pitch and below // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2022. Т. 40. № 3.
54. *Founta V., Witters T., Mertens S., Vanstreels K., Meersschaut J., Van Marcke P.* Molybdenum as an Alternative Metal: Thin Film Properties. 2019.
55. *Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B.* Etching of ruthenium coatings in O₂- and Cl₂-containing plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2006. Т. 24. № 1. С. 1–8.
56. *Tan S.* Atomic layer etch-Advancing its application with a new regime // 6th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE, Bellevue). 2019.
57. *Lanzillo N.A., Edelstein D.C.* Reliability and resistance projections for rhodium and iridium interconnects from first-principles // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2022. Т. 40. № 5.

INTERCONNECTS MATERIALS FOR INTEGRATED CIRCUIT TECHNOLOGY BELOW 5 nm NODE

O. G. Glaz^{a, b, *}, A. E. Rogozhin^a

^aValiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences (VALIEV IPT RAS), Moscow, Russia

^bDepartment of Physics and Technologies of Electrical Materials and Components,
National Research University "MPEI", Moscow, Russia

*E-mail: glaz@ftian.ru

As the integrated circuits is scaled few problems appear at the lowest levels of interconnects — high resistance of copper lines and copper electromigration. High resistance is connected with the increasing

contribution of the electron surface scattering and grain boundary scattering. Moreover, copper lines require barrier layers decreasing the cross-section of the copper part of the line. Also the resistance of copper to electromigration is insufficient for the technology node below 5nm. Therefore, it is necessary to look for alternative materials to replace copper, which will provide high resistance to electromigration and low resistance of the lines. The most promising candidates are Ru, Mo, Rh, Ir. The advantages and disadvantages of these materials are considered in this paper.

Keywords: interconnects, damascene process, low-k dielectrics, ruthenium, cobalt, molybdenum, iridium, rhodium

REFERENCES

1. *Seehra M., Bristow A.* (ed.). Noble and Precious Metals: Properties, Nanoscale Effects and Applications. BoD — Books on Demand, 2018.
2. *Wen L., Yamashita F., Tang B., Croes K., Tahara S., Shimoda K., Tökei Z.* IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2015. P. 173.
3. *Wu F., Levitin G., Hess D. W.* Low-temperature etching of Cu by hydrogen-based plasmas // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. V. 2. No. 8. P. 2175–2179.
4. *Kapur P., McVittie J.P., Saraswat K.C.* Technology and reliability constrained future copper interconnects. I. Resistance modeling // IEEE Transactions on Electron Devices. 2002. V. 49. No. 4. P. 590–597.
5. *Gall D.* The search for the most conductive metal for narrow interconnect lines // Journal of Applied Physics. 2020. V. 127. No. 5.
6. *Yeoh A., Madhavan A., Kybert N., Anand S., Shin J., Asoro M.* IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2018. P. 144.
7. *Bekiaris N., Mont F. W., Zhang X., Wang W., Kelly J.J., Standaert T.E., Quon R., Ryan E.* IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2017. V. 2017. P. 1–3.
8. *Hegde G., Bowen R.C., Simka H.* IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). 2018. P. 163.
9. *Kamineni V., Raymond M., Siddiqui S., Mont F., Tsai S., Niu C., L'Herron B.* IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC, AMC) // IEEE International Interconnect Technology Conference IITC. IEEE, 2016. P. 105.
10. *Wen L.G., Cui Y., Kuwahara Y., Mori K., Yamashita H.* Atomic layer deposition of ruthenium with TiN interface for sub-10 nm advanced interconnects beyond copper // ACS applied materials & interfaces. 2016. V. 8. No. 39. P. 26119–26125.
11. *Fan S.S.C., Chen J.H.C., Kamineni V.K., Zhang X., Raymond M., Labelle C.* IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) // IEEE. 2017. V. 2017. P. 1–3.
12. *Nogami T., Patlolla R., Kelly J., Briggs B., Huang H., Demarest J., Paruchuri V.* Cobalt/copper composite interconnects for line resistance reduction in both fine and wide lines // 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2017. P. 1–3.
13. *West A.C.* Theory of filling of high-aspect ratio trenches and vias in presence of additives // Journal of the Electrochemical Society. 2000. V. 147. No. 1. P. 227.
14. *Andricacos P.C., Uzoh C., Dukovic J.O., Horkans J., Deligianni H.* // IBM J. Res. Develop. 1998. V. 42. P. 567.
15. *Broadbent E.K., McInerney E.J., Gochberg L.A., Jackson R.L.* Experimental and analytical study of seed layer resistance for copper damascene electroplating // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1999. V. 17. No. 6. P. 2584–2595.
16. *Wolf S.* Process technology // Silicon Processing for the VLSI Era. 1986. V. 1. P. 532.
17. *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryan D., Lacopi F., Brongersma S.H., Yanovitskaya Z.S.* Low dielectric constant materials for microelectronics // Journal of Applied Physics. 2003. V. 93. No. 11. P. 8793–8841.
18. *Cheng Y.L., Wang Y.L., Liu C.W., Wu Y.L., Lo K.Y., Liu C.P., Lan J.K.* Characterization and reliability of low dielectric constant fluorosilicate glass and silicon rich oxide process for deep sub-micron device application // Thin Solid Films. 2001. V. 398. P. 533–538.
19. *Penny C., Gates S., Peethala B., Lee J., Priyadarshini D., Nguyen S., Huang E.* Reliable airgap BEOL technology in advanced 48 nm pitch copper/ULK interconnects for substantial power and performance benefits // 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2017. P. 1–4.
20. *Choi D., Liu X., Schelling P., Coffey K., Barmak K.* Failure of semiclassical models to describe resistivity of nanometric, polycrystalline tungsten films // Journal of Applied Physics. 2014. V. 115. No. 10.
21. *Munoz R.C., Arenas C.* Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces // Applied Physics Reviews. 2017. V. 4. No. 1.

22. Zhou T., Gall D. Resistivity scaling due to electron surface scattering in thin metal layers // *Physical Review B*. 2018. V. 97. No. 16. P. 165406.
23. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press. 1938. V. 34. No. 1. P. 100–108.
24. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // *Advances in physics*. 2001. V. 50. No. 6. P. 499–537.
25. Zheng P.Y., Deng R.P., Gall D. Ni doping on Cu surfaces: Reduced copper resistivity // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 105. No. 13.
26. Purswani J.M., Gall D. Surface morphological evolution during annealing of epitaxial Cu (001) layers // *Journal of Applied Physics*. 2008. V. 104. No. 4.
27. Chawla J.S., Gall D. Specular electron scattering at single-crystal Cu (001) surfaces // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 94. No. 25.
28. Milosevic E., Gall D. Copper interconnects: Surface state engineering to facilitate specular electron scattering // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2019. V. 66. No. 6. P. 2692–2698.
29. Orlov A.A., Rezvanov A.A., Gvozdev V.A., Orlov G.A., Seregin D.S., Kuznecov P.I., Blumberg T., Veselov A.A., Suzuki T., Morozov E.N., Vorotilov K.A. Dielectric barrier in the subtractive process of forming a copper metallization system // *Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 6. P. 478–487.
30. Chawla J.S., Zahid F., Guo H., Gall D. Effect of O₂ adsorption on electron scattering at Cu (001) surfaces // *Applied Physics Letters*. 2010. V. 97. No. 13.
31. Plombon J.J., Andideh E., Dubin V. M., Maiz J. Influence of phonon, geometry, impurity, and grain size on copper line resistivity // *Applied physics letters*. 2006. V. 89. No. 11.
32. Barmak K., Darbal A., Ganesh K.J., Ferreira P.J., Rickman J.M., Sun T., Coffey K.R. Surface and grain boundary scattering in nanometric Cu thin films: A quantitative analysis including twin boundaries // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2014. V. 32. No. 6.
33. Chawla J.S., Gstrein F., O'Brien K.P., Clarke J.S., Gall D. Electron scattering at surfaces and grain boundaries in Cu thin films and wires // *Physical Review B*. 2011. V. 84. No. 23. P. 235423.
34. Sun T., Yao B., Warren A.P., Barmak K., Toney M.F., Peale R.E., Coffey K.R. Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films // *Physical Review B*. 2010. V. 81. No. 15. P. 155454.
35. Lim J.W., Mimura K., Isshiki M. Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition // *Applied Surface Science*. 2003. V. 217. No. 1–4. P. 95–99.
36. Kim T.H., Zhang X.G., Nicholson D.M., Evans B.M., Kulkarni N.S., Radhakrishnan B., Li A.P. Large discrete resistance jump at grain boundary in copper nanowire // *Nano letters*. 2010. V. 10. No. 8. P. 3096–3100.
37. Lanzillo N.A. Ab Initio evaluation of electron transport properties of Pt, Rh, Ir, and Pd nanowires for advanced interconnect applications // *Journal of Applied Physics*. 2017. V. 121. No. 17.
38. Mahviladze T.M., Sarychev M.E. The effect of point defects on the occurrence of electromigration in an impurity conductor // *Microelectronics*. 2021. V. 50. No. 5. P. 376–383.
39. Mahviladze T.M., Sarychev M.E. The effect of point defects on the rate of electromigration along the boundary of connected materials // *Microelectronics*. 2020. V. 49. No. 6. P. 450–458.
40. Cheng Y.-L., Lee S.Y., Chiu C., Wu K. Back stress model on electromigration lifetime prediction in short length copper interconnects // 2008 IEEE International Reliability Physics Symposium. IEEE, 2008. P. 685–686.
41. Valiev K.A., Gol'dshtejn R.V., Zhitnikov Yu.V., Mahviladze T.M., Sarychev M.E. Theory and modeling of nano- and micro-processes of destruction of thin-film conductors and durability of metallization of integrated circuits. Part I. The general theory of vacancy transfer, generation of mechanical stresses and generation of micro cavities during electromigration. Degradation and destruction of multilevel metallization // *Microelectronics*. 2009. V. 38. No. 6. P. 404–427.
42. Lloyd J.R. Black's law revisited — Nucleation and growth in electromigration failure // *Microelectronics Reliability*. 2007. V. 47. No. 9–11. P. 1468–1472.
43. Gall D. Electron mean free path in elemental metals // *Journal of applied physics*. 2016. V. 119. No. 8.
44. Dutta S., Sankaran K., Moors K., Pourtois G., Van Elshocht S., Bömmels J., Adelman C. Thickness dependence of the resistivity of platinum-group metal thin films // *Journal of Applied Physics*. 2017. V. 122. No. 2.
45. Van der Veen M.H., Jourdan M.H., Gonzalez V.V., Wilson C.J., Heylen N., Pedreira O.V., Tokei Z. 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference, 2016.
46. Dutta S., Moors K., Vandemaele M., Adelman C. IEEE Electron Device Lett. 39, 268 (2018).
47. Dutta S., Moors K., Vandemaele M., Adelman C. Finite size effects in highly scaled ruthenium interconnects // *IEEE Electron Device Letters*. 2018. V. 39. No. 2. P. 268–271.
48. Motoyama K. EM performance improvements for Cu interconnects with Ru-based liner and Co cap in advanced nodes // 2021 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2021. P. 1–3.

49. *Sell B., An S., Armstrong J., Bahr D., Bains B., Bamberg R., Young N.* Intel 4 CMOS technology featuring advanced FinFET transistors optimized for high density and high-performance computing // 2022 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (VLSI Technology and Circuits). IEEE, 2022. P. 282–283.
50. *Griggio F., Palmer J., Pan F., Toledo N., Schmitz A., Tsameret I.* Reliability of dual-damascene local interconnects featuring cobalt on 10 nm logic technology // 2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). IEEE, 2018. P. 6E. 3–1–6E. 3–5.
51. *Shalyt E., Palyov M., Yan X., Lin D.* Process metrology of cobalt damascene interconnects // 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC/AMC). IEEE, 2016. P. 186–188.
52. *Yeoh A., Madhavan A., Kybert N., Anand S., Shin J., Asoro M.* Interconnect stack using self-aligned quad and double patterning for 10nm high volume manufacturing // 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). IEEE, 2018. P. 144–147.
53. *Decoster S., Camerotto E., Murdoch G., Kundu S., Le Q.T., Tőkei Z., Lazzarino F.* Patterning challenges for direct metal etch of ruthenium and molybdenum at 32 nm metal pitch and below // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2022. V. 40. No. 3.
54. *Founta V., Witters T., Mertens S., Vanstreels K., Meersschaut J., Van Marcke P.* Molybdenum as an Alternative Metal: Thin Film Properties. 2019.
55. *Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B.* Etching of ruthenium coatings in O₂- and Cl₂-containing plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2006. V. 24. No. 1. P. 1–8.
56. *Tan S.* Atomic layer etch-Advancing its application with a new regime // 6th International Atomic Layer Etching Workshop (ALE, Bellevue). 2019.
57. *Lanzillo N.A., Edelstein D.C.* Reliability and resistance projections for rhodium and iridium interconnects from first-principles // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2022. V. 40. No. 5.