

## Методика исследований субмикровыделений в поликристаллических материалах методом внутреннего трения

© Ю.Н. Андреев\*, М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Н.П. Ярославцев\*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

\* Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

(Получена 18 ноября 1996 г. Принята к печати 25 ноября 1996 г.)

На основе метода внутреннего трения предложены методики исследования кинетики выделения примесей на поверхности зерен в поликристаллических образцах. Возможности методики апробированы на поликристаллических газочувствительных слоях диоксида олова, легированных теллуром.

В последнее время в микроэлектронике, оптоэлектронике и сенсорике все шире применяются поликристаллические полупроводниковые материалы. Получение воспроизводимых свойств в поликристаллических образцах затруднено влиянием структурных особенностей, связанных с межзеренными границами (МЗГ). В зависимости от типа МЗГ и характера их взаимодействия с легирующими примесями свойства полупроводников могут резко отличаться [1]. Это особенно проявляется в свойствах таких приборов, как газочувствительные сенсоры, люминофоры, фотоприемные и фотоизлучающие устройства. Микросегрегация и выделение примесей на границе МЗГ позволяет управлять газочувствительностью и селективностью адсорбционных полупроводников датчиков. Кинетика сегрегации и выделения предопределяет деградационные свойства.

Для описания сегрегации используются различные модели: твердых сфер [2], структурной единицы [3], энергетические [4], молекулярной динамики [5] и локальных электронных плоскостей [6]. Роль выделившейся примеси на границе зерна для изменения селективности к адсорбированным газам рассмотрена в [7,8]. Экспериментальные исследования сегрегации и выделений примесей, как правило, проводятся электронно-зондовым или другими методами анализа поверхности. Хотя эти методы дают большую информацию при попадании зонда непосредственно на поверхность МЗГ, применение их имеет существенные ограничения из-за поперечного разрешения [9].

Цель настоящего сообщения — оценка возможности использования других интегральных физических методов, чувствительных к выделению микровключений. Объектами исследования являлись газочувствительные слои на основе диоксида олова, легированные примесью [10]. Экспериментальные данные по изменению электрофизических свойств, чувствительности и селективности образцов, легированных теллуром, объясняются перераспределением примеси.

Пленки олова напыляли на керамические подложки 22ХС методом термического вакуумного напыления. Температуру подложки поддерживали равной 150 °С, что позволяло избежать образования капель конденсата.

Для регулирования содержания теллура использовали два типа шихты: в виде чистого олова и теллурида олова, полученного йодидным методом [11]. Следы йода позволяют получать более развитую зернистость пленок. Содержание примеси задавалось путем смешивания составов двух исходных шихт. Однородность фазового состава контролировалась рентгеновским дифракционным методом по методике, подробно описанной в работе [12]. Образование диоксида олова проводили путем окисления в два этапа. Низкотемпературный этап отжига соответствовал 210 °С и составлял 6 ч. Высокотемпературный варьировался от 6 до 30 ч. и осуществлялся при температуре 450 °С. Окисление проводилось в условиях контролируемой атмосферы. Схема установки приведена на рис. 1. Парциальное давление кислорода варьировалось от 0.1 до 0.2 атм.

В качестве физического метода для исследования перераспределения теллура между объемом и границей зерен был использован метод внутреннего трения (ВТ), ранее успешно уже применявшийся для изучения включений второй фазы в полупроводниках [13–15]. Сущность метода заключается в измерении температурной зависимости ВТ по методике обращенного маятника. Схема установки поясняется рис. 2. Испытуемый образец закрепляется одним концом с помощью цанги 2 к основанию 3. К другому концу образца 1 прикрепляют цангу 4 с маятником 5, в верхней части которого установлено кольцо 6 из ферромагнитного материала. Вблизи кольца 6 симме-

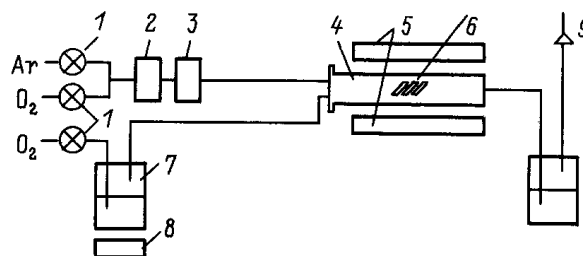
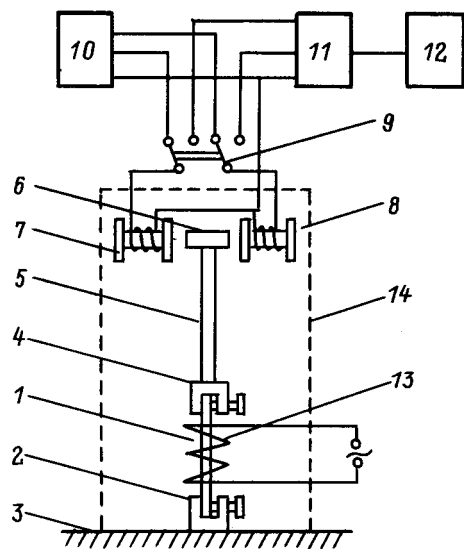
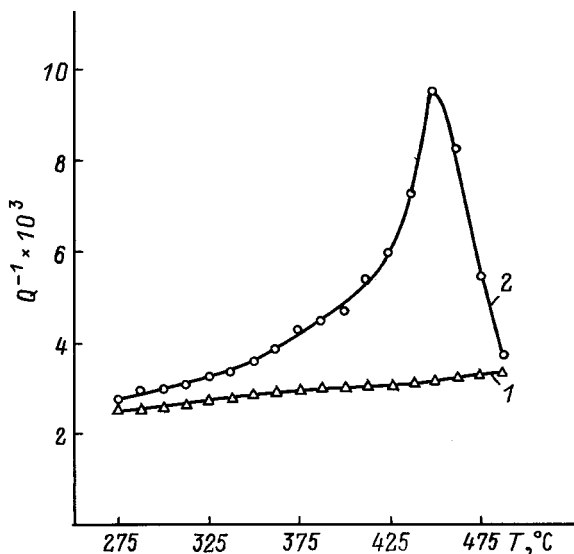


Рис. 1. Схема установки для окисления. 1 — кран точной регулировки, 2, 3 — барбаты, 4 — кварцевая труба, 5 — печь, 6 — подложки, 7 — барбатар с деионизованной водой, 8 — печь, 9 — выходной нейтрализующий барбатар.



**Рис. 2.** Схема установки для измерения температурной зависимости ВТ по методике обращенного маятника. Пояснения в тексте.



**Рис. 3.** Температурная зависимость ВТ в поликристаллических пленках олова, легированного теллуром на керамических подложках. 1 — до отжига, 2 — после отжига 30 ч при 450 °C.

трично располагают катушки 7 и 8, которые с помощью переключателя 9 подключают либо к генератору низкой частоты 10, либо к амплитудному дискриминатору 11, выходом соединенному с электронным счетчиком 12. В первом случае катушки 7 и 8 используют в качестве возбуждателя механических колебаний маятника 5 за счет взаимодействия магнитного поля катушек с ферромагнитным кольцом 6, во втором случае — в качестве датчика перемещений кольца 6. Вблизи образца 1 располагают нагреватель 13. Элементы 1, 2, 4–8, 13 помещены в герметичный контейнер 14, из которого откачивают воздух для снижения демпфирования колебаний маятника 5.

Измерению ВТ подвергались образцы, полученные в едином технологическом цикле на этапе нанесения слоя олова и низкотемпературного окисления. Было установлено, что в образцах, легированных теллуром, в отличие от образцов, полученных из чистого олова, в процессе высокотемпературного окисления появляется пик ВТ при температурах, близких к температуре плавления теллура. При этом интенсивность пика при увеличении времени отжига от 6 до 30 ч. возрастает в 12 раз.

Эти результаты могут быть интерпретированы как изменение распределения теллура в поликристаллических образцах. Отсутствие пика ВТ (рис. 3) при малом времени обработки свидетельствует о наличии связей теллура, характерных для SnTe (температура плавления 805 °C). При увеличении времени отжига теллур диффундирует на поверхность зерен, где выделяется в виде преципитатов второй фазы. На рис. 3 также приведена температурная зависимость ВТ для образца, подвергнутого отжигу в течение 30 ч. Следует отметить, что на ряде образцов максимум пика был смещен в область более низких температур.

Таким образом, методика на основе метода ВТ может быть использована для анализа кинетики микросегрегаций и выделений в поликристаллических образцах. По сравнению с электротонновыми данная методика обладает возможностью определения субмикровыделений во всем сформированном поликристаллическом слое.

## Список литературы

- [1] *Поликристаллические полупроводники*, под ред. Г. Харбеке (М., Мир, 1989). [Пер. с англ.: *Polycrystalline Semiconduction. Physical Properties and Application. Proc. Int. School of Materials Sci. and Technol. at the Ettore Majorana Centre*. Erice, Italy, July 1–15, 1984, ed. by G. Harbeke (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo, 1985)].
- [2] H.J. Grost, F. Spaepen. *J. Physique*, **43**, 73 (1982).
- [3] V. Vitek, A.P. Sutton, D.A. Smith, R.C. Pond. *Grain Boundary. Structure and Kinetics* (A.S.M., Metal Park, 1980).
- [4] R.W. Balutti, P.D. Bristowe, C.P. Sun. *J. Amer. Soc.*, **64**, 29 (1981).
- [5] V. Pontikis. *J. Physique*, **43**, 65 (1982).
- [6] C.L. Briant, R.D. Mesmer. *J. Physique*, **43**, 255 (1982).
- [7] R.S. Morrison. *Sensor and Actuators*, **12**, 425 (1987).
- [8] L. Horer. *Polprzewodnikowe materialy ceramiczne z aktywnymi granicami zranicami ziarnu* (Warszawa, PWN, 1990).
- [9] Л. Фельдман, Д. Майер. *Основы анализа поверхности и тонких пленок* (М., Мир, 1989). [Пер. с англ.: L.C. Feldman, J.W. Mayer. *Fundamentals of surface and thin film analysis* (North Holland, N.Y.–Amsterdam–London, 1986)].
- [10] M.V. Bestaev, D.Tr. Dimitrov, V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov. *SnO<sub>2</sub> Based Gas Sensitive Sensor. Abstracts E-MRS 1996 Spring Meeting*. Strasburg, France, June 4–7, 1996, B-1.
- [11] R. Assenov, V.A. Moshnikov, D.A. Yaskov. *Cryst. Res. Technol.*, **21**, 1553 (1986).

- [12] Н.И. Долотов, А.Б. Зильберман, Ю.А. Ильин, А.В. Мохин, В.А. Мошников, Д.А. Яськов. Неорг. матер., **30**, № 1, 83 (1994).
- [13] В.И. Митрохин, Н.П. Ярославцев, С.И. Рембеза, Г.С. Песоцкий, Н.В. Измайлов. А.с. 105/42 СССР G01N11/16 (1985).
- [14] Н.В. Измайлов, Ю.Л. Ильин, В.А. Мошников, В.В. Томасев, Н.П. Ярославцев, Д.А. Яськов. ЖФХ, **12**, 1370 (1988).
- [15] Б.М. Даринский, Н.П. Ярославцев. Высокочистые вещества, № 3, 80 (1990).

*Редактор В.В. Чалдышев*

### **A study of submicro-inclusions in polycrystalline materials by means of acoustic attenuation method**

Yu.N. Andreev\*, M.V. Bestaev, D.Tr. Dimitrov, V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov, N.P. Yaroslavcev\*

St.Petersburg State Electrotechnical University,  
197376 St.Petersburg, Russia

\* Voronezh State Technical University,  
394026 Voronezh Russia

**Abstract** A technique based on the method of acoustic attenuation or internal friction has been offered for studying kinetics of impurity segregation over the grain surface in polycrystalline samples. Possibilities of using the technique were tested on polycrystalline gas-sensitive layers of SnO<sub>2</sub> (Te).