

Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь–гель технологии

© А.С. Ильин, А.И. Максимов*, В.А. Мошников*[†], Н.П. Ярославцев

Воронежский государственный технический университет,
394711 Воронеж, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 7 июля 2004 г. Принята к печати 19 июля 2004 г.)

Разработана методика, позволяющая эффективно контролировать наличие и состав капсулированных нанофаз в наноструктурированных тонких пленках, полученных по золь–гель технологии. Приведены результаты исследований по данной методике полупроводниковых пленочных структур, предназначенных для использования в газочувствительных адсорбционных датчиках. Показаны возможность и перспективы исследования материалов, а также диагностики протекания золь–гель процессов с помощью разработанной методики.

Методы на основе измерения эффектов внутреннего трения (ВТ) находят разнообразное применение в науке и технике [1]. В данной работе приведены основные результаты по развитию способов определения и контроля параметров полупроводниковых материалов на основе методик ВТ, полученные при участии авторов в течение двадцати лет. Принципиально новыми результатами исследований за это время являются следующие.

1. Разработка способов определения объемов инородных включений в полупроводниках $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{II}B^V$ и структурах на их основе. В [2] показана возможность определения избыточных металлических компонентов в подложках GaP, GaAs и т.д. Эта задача особенно актуальна для развития микроэлектроники, характеризующейся переходом на быстродействующие интегральные микросхемы и схемы на основе GaAs. Чувствительность метода к избыточному компоненту при анализе температурной зависимости ВТ составляет $\sim 0.01\%$ объемной доли.

2. Исследование особых точек внутри области гомогенности фаз переменного состава. В настоящее время метод ВТ существенно дополнил классический физико-химический анализ. Из теории следует, что любое соединение является гомогенным в некоторой области изменения химического состава. Зачастую эти области для полупроводников достаточно узки ($\sim 10^{-3}$ ат%), но изменение состава в них может приводить к вариации концентрации носителей заряда на несколько порядков [3]. При этом внутри области гомогенности существуют особые составы, не изменяющиеся при смене агрегатного состояния (конгруэнтное плавление, сублимация и испарение). Ранее считалось невозможным определение таких составов экспериментально. Разработанные специальные методики по концентрированию микровключений позволили определить составы, соответствующие условию конгруэнтного плавления, $V_{s \max}$ экспериментальными электронно-зондовыми методами. Например, в $Pb_{1-y}Te_y$ $V_{s \max} = 0.500135$ [Te]

(в атомных долях) [4]. При этом аналитическая чувствительность рентгеноспектрального микроанализа по микровыделениям в 10^3 – 10^4 раз выше, чем в случае непосредственного анализа состава окружающей матрицы. Это позволило впервые получить зависимости $V_{s \max} = f(x)$ для полупроводниковых твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ [5]. Метод ВТ оказался более чувствительным применительно к анализу сформированных в особых условиях микровыделений, например, для $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Se_y$ [6]. Преимуществом метода ВТ является уникальная возможность получения информации о всем образце в целом без ограничения по электропроводности образцов. Так как данные о составах конгруэнтного плавления практически всех соединений с узкой областью гомогенности в настоящее время отсутствуют, метод внутреннего трения является перспективным для восполнения существующего пробела.

3. В ряде стран (США, Израиль, Болгария и др.) проводятся интенсивные исследования по получению полупроводниковых материалов низкотемпературными галогенными методами [7]. Реакция протекает в среде растворителя и необходимым требованием для получения высококачественного материала является полнота реакции на стадии синтеза. В [8] предложено использование метода ВТ для технологического контроля этой первоначальной операции, предопределяющей весь процесс.

4. В [9] метод внутреннего трения был успешно применен при анализе субмикровыделений в легированных поликристаллических слоях диоксида олова, используемых для газочувствительных полупроводниковых сенсоров, а в работе [10] была предложена методика контроля над процессом сегрегации примесей в адсорбированных сенсорах по температурному сдвигу пика ВТ.

В последнее время в материаловедении особое внимание уделяется получению и исследованию наноструктурированных материалов. В полупроводниковых наноструктурированных материалах с уменьшением размеров кристаллитов начинает проявляться целый комплекс

[†] E-mail: vamooshnikov@mail.eltech.ru

новых эффектов, связанных с критическими размерами физических явлений. Для газочувствительных адсорбционных сенсоров таким критическим размером является соизмеримость размеров зерна с дебаевской длиной экранирования. Кроме того, в наноструктурированных материалах возрастает роль реальной микроструктуры: формы агломератов, степени агрегации и т. д.

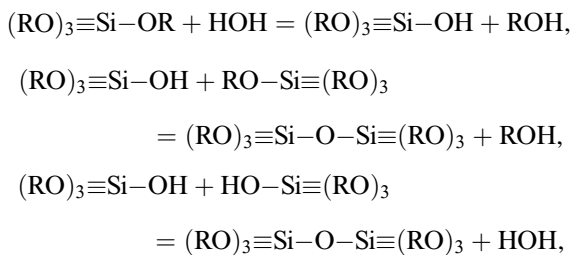
Одним из перспективных направлений технологии материалов является золь-гель технология [11]. Методами золь-гель технологии сравнительно легко возможно осуществление синтеза нанокompозитных материалов [12] и модифицирование поверхности чувствительных слоев [13]. При этом использование возможностей золь-гель технологии позволяет в перспективе реализовать мультисенсорную систему — систему сенсоров, имеющих несогласованный отклик, собранных на одной подложке с помощью единого технологического процесса. Требование несогласованного отклика на воздействие одной пробы газа и требование единообразной реализации противоречат друг другу. Противоречие может быть разрешено путем использования неоднородности распределения в пространстве и во времени газочувствительности тонкопленочных структур. Эта неоднородность следует за неоднородностью параметров пленки, введенных при ее формировании (толщина, легирование, материал) или созданных благодаря ее модификации.

Развитие этого направления сдерживается отсутствием развитых методик анализа состава нанофаз, возникающих в процессе формирования структуры, в образующихся открытых и изолированных порах.

Цель настоящей работы заключалась в разработке нового подхода к диагностике нанофаз, являющихся побочным продуктом протекания золь-гель процессов и локализуемых во внутренних микро- и нанобъемах получаемых образцов.

Весь цикл получения пленок золь-гель методом можно разделить на три основных этапа: синтез зольей, нанесение пленок, термообработка пленок.

Для нанесения наноразмерных пленок на поверхность полупроводниковых материалов используют специально приготовленные золи [14,15]. В нашей практике мы обычно используем золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС). В основе процессов пленкообразования из зольей на основе ТЭОС лежат реакции гидролиза и поликонденсации продуктов гидролиза ТЭОС:



где R — углеводородный радикал —C₂H₅.

Гидролиз и поликонденсация происходят одновременно, а степень полноты их протекания зависит от многих

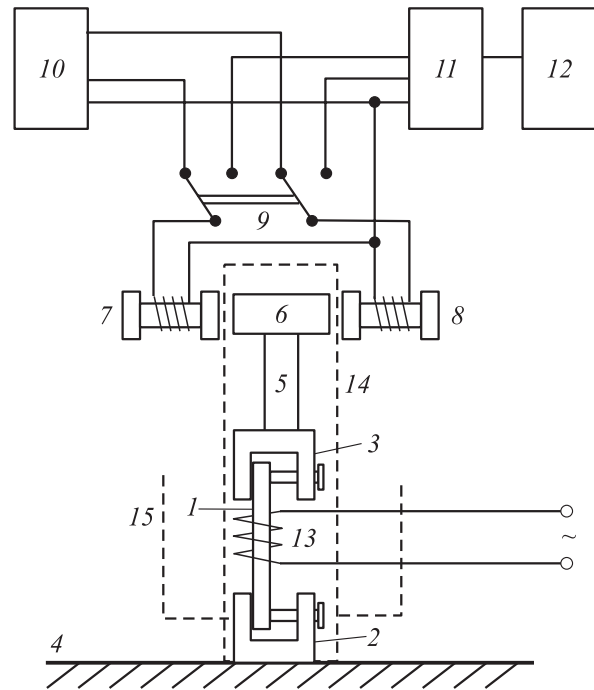


Рис. 1. Установка для измерения ВТ: 1 — образец; 2, 3 — цанги; 4 — основание; 5 — маятник; 6 — кольцо из ферромагнитного материала; 7, 8 — катушки; 9 — переключатель; 10 — генератор; 11 — амплитудный дискриминатор; 12 — электронный счетчик; 13 — нагреватель; 14 — герметичный контейнер; 15 — „стакан“.

химических и технологических факторов: концентрации ТЭОС, концентрации воды, природы и концентрации растворителей, кислотности среды (концентрации кислоты или другого катализатора), температуры и длительности процесса синтеза, способов гомогенизации.

Основным объектом наших исследований являются пленки и модифицирующие покрытия в системе SnO₂-SiO₂, перспективные для создания газочувствительных адсорбционных датчиков, в том числе и в интегральном исполнении [16]. Результаты анализа топологических особенностей сформированных пористых структур этих слоев методами оптической микроскопии, электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии приведены в [17,18].

Однако все перечисленные методы не являются эффективными для анализа выделений нанофаз, капсулированных внутри слоя материала. Для получения такой информации нами развиты методики на основе метода внутреннего трения.

Сущность метода заключается в измерении температурной зависимости ВТ по методике обращенного маятника. Схема установки приведена на рис. 1.

Исследуемый образец 1 (подложка со сформированным слоем) прикрепляется одним концом с помощью цанги 2 к основанию 4. К другому концу образца 1 прикрепляют цангу 3 с маятником 5, в верхней части которого установлено ферромагнитное кольцо 6. Вблизи

кольца 6 симметрично расположены электромагнитные катушки 7 и 8, которые с помощью переключателя 9 могут подключаться либо к генератору низкой частоты (f) 10, либо к амплитудному дискриминатору 11, выход которого соединен с электронным счетчиком 12. В первом случае катушки 7 и 8 используются в качестве возбудителя механических колебаний маятника 5 за счет взаимодействия магнитного поля катушек с ферромагнитным кольцом, во втором случае — в качестве датчика перемещений кольца 6. Вокруг образца 1 располагают нагреватель 13. Основные элементы схемы помещены в герметичный контейнер 14, изготовленный из плавленого кварцевого стекла. Из кварцевого контейнера 14 откачивают воздух для снижения демпфирования колебаний маятника 5.

Внутреннее трение определяется как обратная величина добротности колебательной системы $Q^{-1} = (1/\pi N) \times \ln(A_1/A_N)$, где N — число колебаний по счетчику, а A_1, A_N — амплитуды 1-го и N -го колебаний.

Для проведения запланированных экспериментов установка модернизировалась, что обеспечило возможность снятия температурных зависимостей внутреннего трения не только при нагревании, но и при охлаждении образца. С этой целью к кварцевому контейнеру приваривался „стакан“ 15, в который заливался жидкий азот. Охлаждение в этом случае осуществляется за счет разницы потоков теплового излучения от жидкого азота к образцу и от образца к контейнеру, содержащему жидкий азот.

В данной работе полупроводниковые пленки нанокomпозиционных систем на основе диоксида олова, обладающие полупроводниковым характером проводимости, получали химическим способом из растворов — золей с использованием методов золь-гель технологии. Золи представляли собой спиртовые растворы тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением солей хлорида двухвалентного олова $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые служили источником диоксида олова, а источником SiO_2 являлся тетраэтоксисилан (ТЭОС). В ряде экспериментов для более полного диспергирования добавлялось несколько капель концентрированной соляной кислоты. Пленочные структуры формировались путем разлива раствора на различные типы подложек (кремний, стекло, ситалл) с последующим центрифугированием. Переход в гель и ксерогель (сухой гель) осуществлялся путем естественного испарения растворителя и последующей дополнительной изотермической обработкой при температуре 600°C . В процессе отжига пленочных структур при температурах выше 500°C образуется материал, содержащий только оксидные полупроводниковые фазы кремния и олова. Более подробно технология получения золь-гель систем и пленок на их основе отражена в работе [17].

Анализ методом внутреннего трения подвергались образцы, в которых по данным дифференциального термического анализа и рентгеновского фазового анализа

закончились процессы удаления растворителей и кристаллизации. В то же время, если судить по характеру протекания физико-химических процессов в золь-гель системах, сетка геля при формировании может содержать включения нанофазы, состоящей из воды и органического растворителя. Нам не известны методики, позволяющие анализировать эти дефекты структуры, которые могут оказывать существенное влияние на электрофизические и механические свойства сформированных покрытий. Таким образом, предлагаемая методика на основе метода ВТ является перспективной при разработке технологических режимов получения и анализа свойств исследуемых объектов.

Образцы вырезались в форме прямоугольников с характерными размерами $12 \times 4 \text{ мм}^2$ и помещались в соответствии со схемой (рис. 1) в вакуумную камеру. Образец в установке подвергался охлаждению до температуры порядка -100°C с последующим ступенчатым нагреванием и измерением ВТ. Полученные результаты для образцов композитов $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ приведены на рис. 2 и 3, при этом на рис. 2 приведены температурные зависимости ВТ для образцов, сформированных на стеклянных подложках при двух последовательно

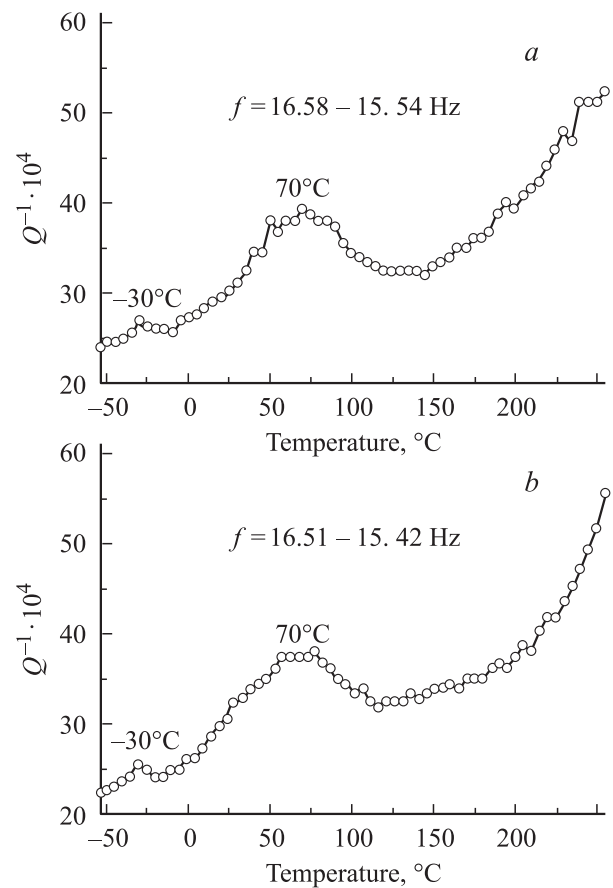


Рис. 2. Температурная зависимость ВТ в пленках нанокomпозитов $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, сформированных на стеклянных подложках, при первом (а) и втором (б) последовательно проведенных измерениях.

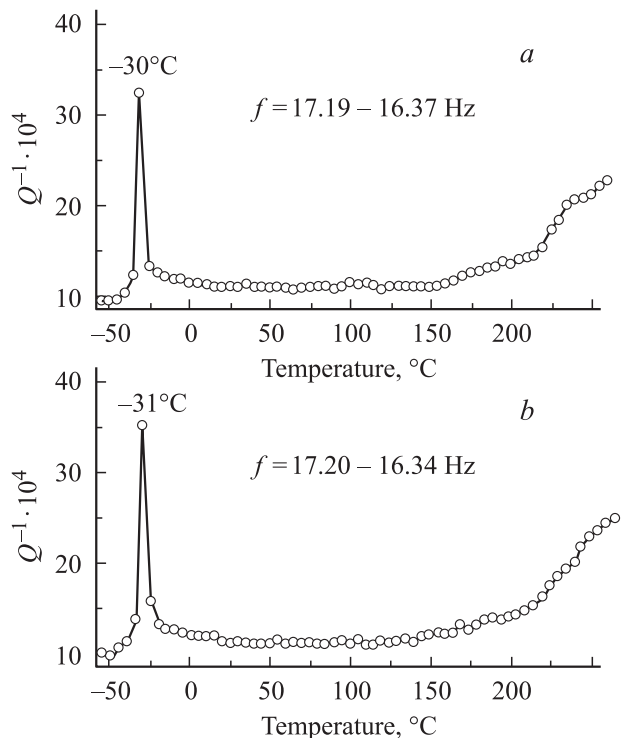


Рис. 3. Температурная зависимость ВТ в пленках нанокомпозитов SnO₂–SiO₂, сформированных на ситалловых подложках, при первом (а) и втором (б) последовательно проведенных измерениях.

проведенных операциях измерения. Рис. 3 иллюстрирует температурную зависимость ВТ образцов, сформированных на ситалловых подложках.

Как видно из рис. 2, 3, в общем случае наблюдается низкотемпературный пик ВТ, причем температура фазового перехода включений в материале пленки значительно ниже температуры фазового перехода воды и, следовательно, нанофаза представляет собой водно-спиртовой раствор. Из результатов экспериментов видно, что положение пиков не изменяется при проведении последовательных экспериментов по измерению зависимостей ВТ. Это означает, что метрика обеспечивает анализ капсулированных нанофаз. Из сравнения характера зависимостей для пленочных структур на разных подложках видно, что в образцах, полученных на стеклянных подложках, в отличие от ситалловых, наблюдаются потери механической энергии в диапазоне температур 40–100°C (размытый пик ВТ). Мы связываем это с релаксацией связей подложка-образец. Отсутствие такого рода потерь при взаимодействии ситалл-пленка может свидетельствовать как о локализованных связях (отсутствие миграции связей под действием температуры), так и о малой длине цепочки атомов, связывающих подложку с пленкой.

Таким образом, разработана методика, позволяющая эффективно контролировать наличие и состав капсулированных нанофаз в наноструктурированных тонких

пленках, полученных по золь-гель технологии. Эта методика может быть положена в основу нового подхода к диагностике протекания золь-гель процессов для контроля захвата матричных водно-спиртовых растворов, образования клатратных соединений (соединений включения) и фазовых переходов в нановыделениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32509-а).

Список литературы

- [1] В.С. Постников. *Внутреннее трение в металлах* (М., Металлургия, 1974).
- [2] Н.П. Ярославцев. Автореф. докт. дис. (Воронеж, Воронеж. политехнич. ин-т, 1992).
- [3] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [4] Т.Т. Дедегкаев, Н.Е. Мокроусов, В.А. Мошников, Д.А. Ясков. *ЖФХ*, **57** (6), 1556 (1983).
- [5] T.T. Dedegkaev, N.E. Mokrousov, V.A. Moshnikov, D.A. Yaskov. *Cryst. Res. Techn.*, **8** (11), 119 (1983).
- [6] Н.П. Измайлов, Ю.Л. Ильин, В.А. Мошников, В.В. Томаев, Н.П. Ярославцев, Д.А. Ясков. *ЖФХ*, **62** (5), 1370 (1988).
- [7] В. Квестроу. В кн.: *Препаративные методы в химии твердого тела* (М., Мир, 1976) с. 592.
- [8] R. Assenov, N.P. Izmailov, V.A. Moshnikov, N.P. Yaroslavtsev. *Cryst. Res. Tehn.*, **22** (2), 1189 (1987).
- [9] Ю.Н. Андреев, М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Н.П. Ярославцев. *ФТП*, **31** (7), 841 (1997).
- [10] Ю.Н. Андреев, Б.М. Даринский, В.А. Мошников, Д.С. Сайко, Н.П. Ярославцев. *ФТП*, **34** (6), 644 (2000).
- [11] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (San Diego, Academic Press, 1990).
- [12] A. Martucci, N. Bassiri, M. Guglielmi, L. Armelao, S. Gross, J.C. Pivin. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 1 (2003).
- [13] Ю.З. Бубнов, В.А. Жабрев, О.А. Шилова, С.В. Кощев, А.И. Максимов, В.А. Мошников. *Матер. VIII Межд. научн.-техн. конф. „Высокие технологии в промышленности России“* (М., ОАО ЦНИТИ „ТЕХНОМАШ“, 2002) с. 298.
- [14] А.И. Борисенко, В.В. Новиков, Н.Е. Прихидько, И.М. Митникова, Л.Ф. Чепик. *Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике* (Л., Наука, 1972).
- [15] О.А. Шилова, Л.Ф. Чепик, Ю.З. Бубнов. *ЖПХ*, **68** (10), 1608 (1995).
- [16] Ю.З. Бубнов, В.А. Жабрев, С.В. Кощев, О.Ф. Луцкая, А.И. Максимов, В.А. Мошников, О.А. Шилова. *Тез. докл. IV Межд. научн.-техн. конф. „Электроника и информатика“* (М., МИЭТ, 2002) ч. 2, с. 16.
- [17] Л.Ф. Чепик, Е.П. Трошина, Т.С. Машенко, Д.П. Романов, А.И. Максимов, О.Ф. Луцкая. *ЖПХ*, **74** (10), 1569 (2001).
- [18] D. Dimitrov, O.F. Loutskaya, V.A. Moshnikov. *Electron Technology*, **33** (1/2), 61 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Internal friction for diagnostics of semiconductor thin films formed by the sol–gel technology

A.S. Ilyin, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov*,
N.P. Yaroslavtsev*

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

* St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract A new approach for the effective diagnostics of the availability and the composition of internal nanophases in nanostructured thin films obtained by the sol–gel technology is worked out. The results of investigations are intended for use in gas sensors. The suggested internal friction method is promising for material study purposes and for diagnostics of sol–gel processes.