

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

На правах рукопису

ТИЩЕНКО Григорій Дмитрович

УДК – 539. 216: 539. 211

**СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ  
МЕТАЛІЧНИХ ТА МЕТАЛОВМІЩУЮЧИХ ШАРІВ  
В ІНТЕГРАЛЬНИХ МУЛЬТИСЕНСОРАХ**

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство і термічна обробка металів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 1996



00752265 (R)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрах загальної фізики та фізики твердого тіла, фізики металів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор  
Сергій Іванович Сидоренко

Науковий консультант: кандидат технічних наук  
Сергій Петрович Костенко

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
Михайло Олексійович Васильєв

доктор технічних наук  
Микола Іванович Гречанюк

Провідна організація: АТ «Родон», м.Івано-Франківськ


Захист відбудеться 24 серпня 1996 р. о \_\_\_\_\_ год на засіданні спеціалізованої ради К 01.02.12 з присудження вчених ступенів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 252056, Київ-56, проспект Перемоги, 37, НТУУ «КПІ».

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірених гербовою печаткою установи, просимо надсилати за вказаною адресою.

З дисертаційною роботою можна ознайомитися у бібліотеці НТУУ «КПІ».

Автореферат розіслано 24 травня 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради К 01.02.12  
кандидат технічних наук, доцент

 Г.С. Федоров  
ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність проблеми

Важливими обставинами, які стимулюють розвиток фізико-матеріалознавчих досліджень для задач мікроприладобудування, є проблеми навколишнього середовища, економія енергетичних ресурсів. Забезпечення безпечних умов життя також обумовлює необхідність появи на ринку надійних вимірювальних приладів, – інтегральних мультисенсорів, – розрахованих на контроль характеристик, наприклад, таких газів як сірководень, хлор, оксид вуглецю, фосфін та інших.

Необхідність економії енергетичних ресурсів та захисту навколишнього середовища від забруднень обумовлює розробку та виробництво сенсорних систем управління автомобільними приладами, що базуються на мікроЕОМ, у вітчизняних транспортних засобах.

Предметом фізико-матеріалознавчих досліджень при розробці сенсорів треба вважати матеріал сприймаючого (чутливого) елементу сенсору, його структуру та властивості.

Актуальними як у науковому, так і у практичному відношеннях, є завдання, пов'язані із створенням чутливих елементів, які мають наперед задані властивості (наприклад, селективне реагування на певні характеристики зовнішнього середовища) і підвищену стабільність.

Базуючись на результатах аналізу сучасної наукової літератури в галузі фізичного металознавства та патентних досліджень, можна зробити висновок, що найперспективнішими напрямками у розробці сенсорів є ті, які засновані на використанні властивостей поверхні металічних та металовміщуючих шарів.

### Мета і завдання дослідження

Мета роботи полягає у дослідженні впливу  $\alpha$ -опромінення на структуру та фізичні властивості ряду металічних і металовміщуючих шарів на підкладках монокристалічного кремнію і розробці на цій основі нової технології виробництва чутливих елементів інтегральних мультисенсорів з підвищеною стабільністю, які мають вибіркову реакцію на певні характеристики газових та рідких середовищ (тиск, температуру, швидкість потоку рухомого середовища, витрату речовини, вологість, концентрацію газових компонентів).

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі завдання:

1. Дослідити вплив іонізуючого опромінення  $\alpha$ -частками на структуру поверхні металічних та металовміщуючих (Pd-Ag, Al, Cd-Ga-Se, ZnO) шарів і монокристалічної підкладки кремнію з метою розробки нової технології виготовлення чутливих елементів в інтегральних мультисенсорах.

2. Дослідити вплив іонізуючого опромінення  $\alpha$ -частками на сорбційні властивості поверхні металічних та металовміщуючих шарів.

3. Розглянути можливі механізми фізичних явищ на металічних та металовміщуючих поверхнях, зумовлених дією іонізуючого опромінення, які визначають властивості і стабільність інтегральних мультисенсорів.

4. Розробити чутливі елементи інтегральних мультисенсорів з оптимальними властивостями на основі металічних та металовміщуючих шарів.

5. На основі проведених фізико-матеріалознавчих досліджень розробити технологічні режими створення чутливих елементів в інтегральних мультисенсорах з наперед заданими властивостями з використанням металічних та металовміщуючих шарів.

На захист виносяться наступні положення:

1. Опромінення металічних та металовміщуючих шарів (Pd-Ag, Al, Cd-Ga-Se, ZnO)  $\alpha$ -частками суттєво впливає на структуру поверхні шарів та орієнтацію приповерхневого шару кремнієвої підкладки: кристалографічна орієнтація приповерхневого шару підкладки товщиною 2-5 мкм змінюється, на поверхні металічних та металовміщуючих шарів формуються металічні кластери.

2. Дія  $\alpha$ -частками на металічні (Cd-Ga-Se) та металовміщуючі (ZnO) шари дозволяє формувати селективні адсорбційні властивості їх поверхонь.

3. Природа селективності реагування металевих (Cd-Ga-Se) та металовміщуючих (ZnO) поверхонь на молекули  $H_2S$  і  $Cl_2$  зумовлена залежністю електронної структури атомів, які входять до складу кластерів, від геометрії кластерів.

### Наукова новизна

Установлено вплив опромінення  $\alpha$ -частками на стан поверхні металічних та металовміщуючих шарів Pd-Ag, Al, Cd-Ga-Se, ZnO. При цьому виявлено також суттєвий вплив опромінення  $\alpha$ -частками на структуру поверхні монокристалічної кремнієвої підкладки.

Кристалографічна орієнтація поверхні монокристалу кремнію (до опромінення – (100)) перебудовується, – формується поверхня з орієнтацією (111). Установлено, що на поверхні шарів Pd-Ag утворюються кластери паладію розмірами 20–50 нм; на поверхні алюмінієвих шарів у процесі їх одержання також формуються кластери, які у подальшому розпадаються.

Показано, що при  $\alpha$ -опроміненні в шарі Cd-Ga-Se формується сполука  $CdGa_2Se_4$ ; при цьому на поверхні утворюються кластери металічного галію з домішками Cd, Se і O.

Показано також, що  $\alpha$ -опромінення змінює морфологію поверхні оксидних шарів ZnO від поля відносно рівновісних зерен до поля рівновісних зерен з голкоподібними виділеннями.

Запропоновано трактування природи селективності реагування поверхні ZnO на молекули  $H_2S$ : селективність визначається залежністю електронної структури атомів кисню від геометрії поверхневих кластерів, які вміщують цинк і в яких ад-центром є атом кисню. Аналогічно цьому селективність реагування поверхні Cd-Ga-Se на молекули хлору обумовлена зміною електронної структури поверхневих кластерів галію з ближнім оточенням, до якого входять атоми Cd, Se і O; залежність розмірів кластерів галію від дози опромінення визначає зміни чутливості інтегрального мультисенсора до хлору.

В рамках експериментально-теоретичного підходу встановлено, що опромінення  $\alpha$ -частками змінює щільність електронних поверхневих станів системи «кремній-матричний кисень» (підкладинки кремнію), регулюючи перерозподіл електронної щільності між валентною зоною кремнію та киснем; це зумовлює утворення  $p$ -зв'язків «кремній- $d$  – кисень- $p$ » і забезпечує збереження стану системи при різних збурюючих впливах (властивості стабільності).

#### Практичне значення роботи

Показано, що, регулюючи параметри (зокрема, дозу) опромінення  $\alpha$ -частками, можна домогтися селективності реагування металічних (Cd-Ga-Se) та металовміщуючих (ZnO) поверхонь на молекули  $H_2S$  і  $Cl_2$ .

У результаті проведених досліджень розроблені чутливі елементи інтегральних мультисенсорів з вибірковою реакцією на неелектричні величини. Таким способом реєструються величини: тиск, температура, швидкість потоку і витрата речовини, вологість, концентрація газових компонентів  $H_2S$  і  $Cl_2$ .

Мультисенсори мають високу чутливість, лінійність характеристик, високий ступінь інформативності, надійність і стабільність.

#### Апробація роботи

Основні результати дисертаційної роботи доповідались на XI Генеральній конференції з конденсованої матерії (Ексітер, 8-11 квітня 1991, Англія), "Нараді з електронних датчиків "Схід-Захід" (м. Сазопол, 7-9 травня 1991, Болгарія), 3 Всесоюзній конференції "Фізичні основи надійності та деградації напівпровідникових приборів" (м. Кишинів, 27-29 травня 1991), 1-й Міжнародній конференції "Екологічні проблеми міст і промислових регіонів" (м. Одеса, 16-21 вересня 1991), 5 Європейській конференції "Сенсори та їх застосування" (м. Единбург, 22-25 вересня 1991, Шотландія), XII Всесоюзній

науково-технічній нараді підсекції "Нові матеріали для мікроелектроніки. Застосування традиційних та розробка нових плівкових матеріалів у сенсорній електроніці" (м. Кацівелі Кримської обл., 2-6 листопада 1991), 6-й Міжнародній конференції з міжфазових та міжзернових меж в матеріалах (м. Салоніки, 22-26 червня, 1992, Греція), на наукових семінарах кафедри фізики металів, загальної фізики та фізики твердого тіла Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут".

### Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових робіт.

### Структура та об'єм роботи

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, закінчення, списку цитованої літератури. Дисертація викладена на 146 сторінках машинописного тексту, містить 22 рисунків, та 5 таблиць.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Робота присвячена дослідженню структури, властивостей та стабільності металічних та металовміщуючих шарів на підкладках монокристалічного кремнію, яким – завдяки  $\alpha$ -опроміненню – надається вибіркова реакція на характеристики газових та рідких середовищ. Прикладами таких характеристик можуть бути тиск, температура, швидкість потоку рухомого середовища, витрата речовини, вологість, концентрація газових компонент в сумішах, рН розчинів, освітленість та інші.

Суть більшості явищ, які відбуваються в чутливих елементах сенсорів при вимірі неелектричних величин, зумовлюється фізичною природою поверхні досліджуваних металевих та металовміщуючих шарів.

Саме цьому науковому аспекту приділяється основна увага в дисертації.

Для пошуку певної загальної закономірності при дослідженні фізичних явищ у матеріалах, що вибрані для досліджень, увага була сконцентрована на процесах, пов'язаних з особливостями атомів елементів, які присутні на поверхнях і на межах поділу фаз: вуглецю та кисню. Дослідження проводилось методом удосконаленої Оже-спектроскопії, при цьому наведено опис відмінностей цього методу від стандартного, представлені результати досліджень. Фізичний зміст вивчених явищ такий: за наявності слабо зв'язаного з матрицею кисню відбувається деструкція поверхневих шарів в локальних об'ємах, одна

із стадій якої – утворення металевих кластерів, наприклад, Cd, які мігрують по поверхні з наступним нагромадженням в локальних областях. У свою чергу атоми вуглецю здатні утворювати карбідні фази з тими ближніми сусідами, з якими це енергетично найбільш вигідно у даний момент. Ці процеси відіграють визначну роль в обумовленні властивостей поверхні, у тому числі, у вивчених нами явищах, а також у корозійних та інших процесах. Описані причини трансформації і послаблення міжатомних зв'язків кисню, на основі чого даються пояснення механізмів зміни властивостей.

Розглядаються принципи надання поверхні вибіркового адсорбційних чи десорбційних властивостей, системний підхід до яких на технологічному рівні може бути сформульований таким чином.

Необхідно знайти такі рівні технологічних факторів  $X$  впливу на матеріал чутливого шару мультисенсора, за яких досягається оптимум

між різними критеріями якості, а саме:

$$\text{opt } D_v(D_1(X), D_2(X), \dots D_n(X)).$$

Тут  $D_i = D_i(X)$  – узагальнений критерій, що визначає роботу мультисенсора у цілому, і залежить від критеріїв якості  $D_i$ .

Для дослідження були вибрані такі металічні та металовміщуючі матеріали: бінарний сплав Pd-Ag складу Pd-58%, Ag-42%, потрійний сплав Cd-Ga-Se складу Cd-25%, Ga- 35%, Se-40%, алюміній та його сплави (марки 1541 ОЧМ, марки АК-1, сплав Al-Но ТУ48-0131-15/0-88, чистого алюмінію >99.999 ТУ 48-5-288-88, а також алюмінію (Al\*) виробництва фірми Leybold AG близького за складом до алюмінію марки 1541; два останні із перелічених матеріалів являють собою сплави

Al-Mg із вмістом магнію близько 15%, які мають практично однаковий склад домішок), оксид ZnO.

Вибір зазначених матеріалів обумовлювався рядом міркувань як з точки зору прикладного характеру, так і з точки зору фізико-матеріалознавчих уявлень.

Всі зазначені матеріали є “технологічними”, тобто з них можуть бути отримані тонкі шари на кремнієвих підкладках за допомогою існуючого у мікроприладобудуванні стандартного обладнання.

Серед матеріалознавчих міркувань можна зазначити наступні. Компоненти системи Pd-Ag необмежено розчиняються один в одному і мають типово металевий характер міжатомних зв'язків, атоми срібла мають на один 5s-електрон більше, ніж атоми паладію. Це дає підстави сподіватися, що в такій системі можуть наочно спостерігатися закономірності електрон-електронної взаємодії при опроміненні  $\alpha$ -частками, а також процеси утворення поверхневих кластерів при

опроміненні. Тому система Pd-Ag може вважатися вельми зручним для досліджень ефектів взаємодії з  $\alpha$ -частками модельним об'єктом.

В шарах Cd-Ga-Se реалізуються різні типи міжатомних зв'язків, і у цьому відношенні дана система суттєво відрізняється від системи Pd-Ag, а також від сплавів алюмінію, в яких характер міжатомних зв'язків теж металевий.

ZnO являє собою металоксидну систему і крім цього являє інтерес з точки зору практичного використання.

Зразки дослідження – тонкі (товщиною від 2 до 10 мкм) шари – були отримані методами вакуумного напилення.

Шари сплаву Cd-Ga-Se отримувались таким чином. На підкладку монокристалічного кремнію з орієнтацією поверхні (100) наносились шари Cd, Ga, Se кожний з яких мав товщину до 2 мкм, у різній послідовності, після чого зразки піддавались термічній обробці при температурі 573 K.

Шари сплавів Pd-Ag отримувались методами електронно-променевого випаровування із масивної мішені складу Pd-Ag складу Pd-58%, Ag-42%. Шари мали товщину 8-10 мкм.

Шари алюмінію і його сплаву отримувались із мішеней відповідного складу методом електронно-променевого випаровування. Товщина зразків складала 1-2 мкм.

Металовміщуючі шари ZnO отримувались осадженням цинку з наступним відпадом в атмосфері кисню, так що забезпечувалося отримання матеріалу складу ZnO.

Основним методом впливу на матеріали у даній роботі є опромінення  $\alpha$ -частками. Вибір такого виду впливу був обумовлений такими міркуваннями.  $\alpha$ -частки мають низьку проникаючу спроможність і викликають більшу, ніж електрони чи  $\gamma$ -кванти, реконструкцію атомної структури. Тому такий вид опромінення може розглядатися як ефективний інструмент впливу на перерозподіл як електронної, так і атомної структури.

$\alpha$ -опромінення проводилось із джерел  $^{238}\text{Pt}$ , який виключає виліт інших, крім  $\alpha$ -частинок, продуктів радіоактивного розпаду. Якщо врахувати, що інтенсивність  $\alpha$ -потoku чітко зафіксована для конкретних технологічних установок, то мірою дозової залежності є час опромінення.

У ряді випадків використовувалось опромінення  $\gamma$ -квантами (у режимі "малих доз"  $10^2$ – $10^4$  Рад) і електронами (енергія електронних пучків 5кеВ, час електронного опромінення варіювався від 1 хв. до 180 хв.).

У роботі використовувались фізико-матеріалознавчі методи дослідження, у тому числі Оже-спектроскопія, структурний аналіз і растрова електронна мікроскопія. Як метод дослідження зміни

електронної структури хімічних елементів на поверхні і деяких їх сполук використовувалась Оже-спектроскопія (аналіз тонкої структури Оже-піків).

У роботі проаналізовано приклад кластероутворення на поверхні бінарної системи Ag-Pd при опроміненні її  $\alpha$ -частками.

Поверхнева структура, що трансформується і має кластери металевого паладію, змінює також і адсорбційні якості. На рис. 1 показано, як така поверхня виглядає.

Розміри кластерів змінювались в межах від 100 Å до близько 700 Å.

Одним з важливих питань є питання про те, чому  $\alpha$ -частки викликають утворення саме паладієвих кластерів, а не срібних.

Квантово-механічне пояснення такої особливості поведінки системи може бути одержане на основі аналізу Оже-спектрів зразків Pd-Ag. Електронні оболонки паладію менш поляризується  $\alpha$ -частками у порівнянні з оболонками срібла. Взаємодіючі диполі (Ag+ $\alpha$ -частка) "виштовхують" на поверхню атоми паладію, які стали "зайвими" при зміні структури поверхневого шару.

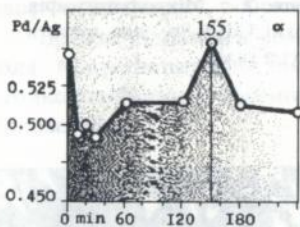


Рисунок 1а – Залежність складу матеріалу Pd-Ag в приповерхневих шарах в залежності від часу  $\alpha$ -опромінення



Рисунок 1 – Мікрофотографія поверхні бінарної системи Ag-Pd, опроміненої  $\alpha$ -частками протягом часу 150+5 хвилин. Додаткові п'ять хвилин знадобились для з'ясування діапазону най-більших концентрацій паладію на поверхні під час опромінення. На поверхні чітко видно кластери паладія. Збільшення  $\times 60000$ .

Причиною меншої поляризованості електронних оболонки Pd, імовірно, є будова його 3d- та 4d-оболонки, які мало поляризуються при збудженні ядра чи при модифікації ближнього оточення. Атоми паладію "надають перевагу" міграції над поляризацією.

На відміну від нього атоми срібла, віддаючи свій 5s-електрон  $\alpha$ -частці, підсилюють зв'язок у матриці через s-орбіталі  $\alpha$ -часток,

оскільки один атом срібла може компенсувати тільки половину заряду  $\alpha$ -частки.

На прикладі деяких систем розглянута селективна сорбція газових компонент з газових сумішей. В наших дослідженнях ми встановили формування кластерних утворень, які з'являються при утворенні  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  як результат опромінення  $\alpha$ -частками поверхні металевої шарової структури Cd-Ga-Se на монокристалах Si. Ці кластери складаються із атомів галію з домішками Cd, Se і O, вибірково реагуючих на газоподібний хлор. На рис. 2 показана мікрофотографія поверхні  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , яка містить названі кластери.

Показано, що тип атомів, які складають кластер, його розміри, геометрія й інші критерії визначають селективність реагування.

На прикладі металевої системи Cd-Ga-Se на монокристалах Si розглядалось питання про те, які електронні властивості, пов'язані з структурними особливостями поверхневого шару, дозволяють забезпечувати селективність адсорбції хлору.



Рисунок 2 – Мікрофотографія поверхні  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , яка містить кластери галію

Реєструючи Оже-спектри, ми спостерігаємо наявність деякої кількості часток кремнію, який потрапляє на поверхню шару внаслідок технологічної операції нанесення Cd-Ga-Se. Невелика кількість вуглецю присутня у вигляді карбідних фаз. На поверхні виявляється кадмій і кисень. Хімічний стан кисню різний: присутні оксидні фази, про що свідчить пік 503 eV (малої інтенсивності), і достатньо велика кількість молекул води з характерними піками 514 та 507 eV.

Присутні також частки галію та селену. Атоми галію знаходяться у різних хімічних станах: оксидах, атомарному і у вигляді зв'язаних часток галій-селен.

Опромінення  $\alpha$ -частками змінює картину поверхні. Спостерігаються полікристалічні шари  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , при утворенні яких "зайві" атоми галію "виштовхуються" на поверхню, де вони формуються у кластери. Можна припустити, що одночасно формується складний розподіл електронної густини, що призводить до поляризації поверхні. Ці зміни електронних густин та енергетичних станів атомів, часток, які складають поверхню, створюють необхідну величину та форму розподілу

заряду і визначають специфічну поверхневу структуру (рис. 3.), і, відповідно, селективну взаємодію з конкретним типом часток газу.



Рисунок 3 – Мікрофотографія поверхні металевої шарової структури Cd-Ga-Se на кремнії, опромінений  $\alpha$ -частками протягом 180 хвилин. Збільшення  $\times 2000$ . На поверхні – кластери Ga, селективно сорбуючі хлор.

У роботі розглянуті властивості деяких металічних, металовміщуючих та інших структур, вибірково сорбуючих сірководень, хлор та інші гази. Найбільший інтерес викликає структура поверхні шару оксиду цинку, зображена на мікрофотографії, рис. 4.

Зразок піддавався комплексній дії  $\alpha$ -опромінення та температурного поля. Мікрофотографія цієї поверхні демонструє поле рівновісних зерен з голкоподібними утвореннями. Дана поверхня мала вибіркову адсорбцію сірководню.

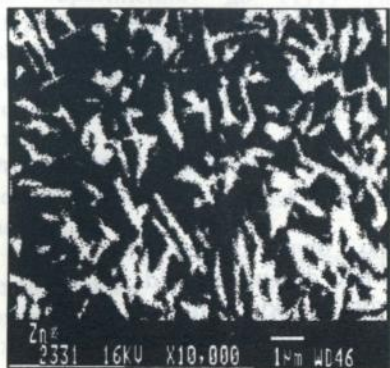


Рисунок 4 – Структура поверхні шару оксиду цинку

Концентрационные изменения при электронном облучении



Рисунок 5 – Концентраційні зміни на поверхні при електронно-стимульованій десорбції

Завдяки спеціальній обробці поверхневого шару отримана структура мала велику кількість адсорбційних центрів з таким

розподілом електронної густини, який забезпечував "початкове розпізнавання" адмолекули. Подальша взаємодія призводила до обміну зарядами та забезпечувала сильний зв'язок між адсорбатом та сорбентом.

Досліджувалося питання, який атом, електронна оболонка якого деформована ближнім оточенням, першим реагує з\* адсорбованою часткою. Методом Оже-електронної спектроскопії наочно показано на змінах концентраційних залежностей при електронному опроміненні та одночасній реєстрації Оже-електронів *in situ*, що ад-центрами є атоми кисню. Їх електронна оболонка модифікована розташованими нижче атомами цинку таким чином, що на поверхні переважає фізична адсорбція молекул  $H_2S$ . На поверхні, яка складається з атомів кисню, сорбовані молекули сірководню. На рис. 5 представлені концентраційні зміни атомів поверхні при електронно-стимульованій десорбції. Зменшення кількості атомів кисню під дією електронно-стимульованої десорбції корелює із зменшенням кількості сірки, що десорбується. Вуглець займає місця, що звільнюються. Подальше збільшення концентрації атомів кисню, витіснених з об'єму, знову сприяє адсорбції молекул сірководню, часток сірки, що мігрують по поверхні. Таким чином показано, що атом кисню є першим атомом, який реагує з адсорбованою часткою, тобто є ад-центром.

Одночасно збільшується концентрація цинку, який, певно, визначає специфічний розподіл електронної густини ад-центру. Це і забезпечує селективність. У відповідності з даними, наведеними на рис. 4, існує не однорідна поверхня оксиду цинку, а досить складна, що складається з атомів неокисленого цинку, на яких як на основі тягнуться вгору "голки" оксиду цинку. Їх електронна структура модифікована таким чином, що переважно реагує з молекулами сірководню.

Нами також розглянута проблема підвищення стабільності поверхневої структури алюмінію та його сплавів.

Першою характерною відмінністю була присутність чітких кластерних утворень на поверхні алюмінію фірми Leybold AG ( $Al^*$ ). На рис. 6 показана мікрофотографія такого зразку. В той же час на  $Al^{1541}$  такої особливості не спостерігається. Кластерні утворення для  $Al^*$  відрізняє наявність домішок. Кластери мали Mn, Fe, Ni зі "слідами" міді Cu, лютецію Lu, осмію Os. У сукупності з атомами магнію, якого спостерігалось більше на поверхні  $Al^*$ , ці елементи забезпечували фіксацію кисню на поверхні і надавали їй специфічні властивості.

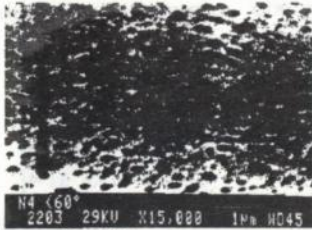


Рисунок 6 – Мікрофотографія зразку алюмінію фірми Leybold AG (Al\*)

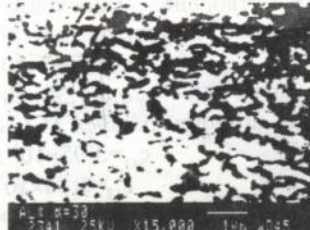


Рисунок 7 – Мікрофотографія тієї самої поверхні, опроміненої  $\alpha$ -частками протягом 30 хвилин

Аналогічний результат було отримано на матеріалі Al-Н<sub>о</sub>, де “регулятором” кисню виступав гольмій через гібридизацію зв’язків. Закономірність, що кисень є відповідальним за побудову поверхневого шару, може бути реалізована в матеріалі різними методами, наприклад,  $\alpha$ -частками або елементами з f-оболонкою.

Викликає інтерес спостереження впливу  $\alpha$ -часток на готові структури – поверхню алюмінію фірми Leybold AG (Al\*).

На рис. 7 представлена мікрофотографія цієї поверхні, опроміненої  $\alpha$ -частками протягом 30 хвилин. Відбувається розпад кластерних структур із збільшенням дози  $\alpha$ -опромінення.

Як важливий новий науковий результат була встановлена зміна кристалографічної орієнтації поверхні монокристалу кремнію від (100) (до опромінення) до (111) (після опромінення). Для фізичної інтерпретації механізму цього явища нами були проведені неемпіричні квантово-механічні обчислення в наближенні Хартрі-Фока-Рутана. Моделлю елементарного фрагменту поверхневого шару, який має атоми кисню, був вибраний кластер SiO<sub>4</sub>H<sub>4</sub> – кремній-кисневий тетраедр.

Результати розрахунків енергії системи при певній орбітальній заселеності атомних рівнів добре узгоджуються з експериментальними даними.

Розгляд фізичних особливостей поведінки матеріалів при різних технологічних та збурюючих впливах дозволили реалізувати конструктивно-топологічні конфігурації мультисенсорів на основі технології інтегральної мікроелектроніки та різних шарових матеріалів.

Розглянемо деякі особливості проектування мультисенсорів, пов’язані з питаннями фізичного металознавства. Одним з головних питань є з’ясування ролі різних складових міжатомної, міжчасткової взаємодії: деформаційного, диполь-дипольного, електронного, магнітного, спин-спінового компонент взаємодії. Для визначення ролі деформаційної складової були виконані розрахунки пружних сталей з урахуванням вмісту в кремнії різних атомів металів у вигляді

кластерних утворень. Внаслідок розрахунків отримані значення пружних сталей. Наприклад, для домішки Na:

$$c_{11}=2,35 \times 10^{11} \text{дин/см}^2,$$

$$c_{12}=1,58 \times 10^{11} \text{дин/см}^2.$$

Припустимо, що іонні радіуси Si і Na рівні, тоді ці значення складають:

$$c_{11}=3,95 \times 10^{11} \text{дин/см}^2,$$

$$c_{12}=1,84 \times 10^{11} \text{дин/см}^2.$$

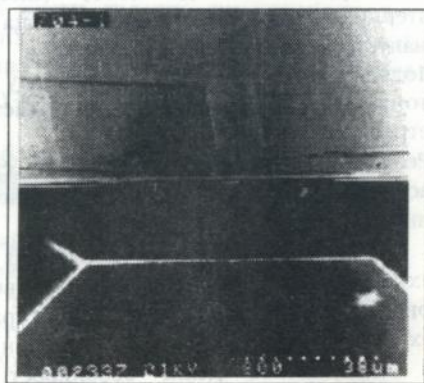
Фізичний зміст різниці в результатах обчислень зводиться до появи деформаційної складової, при різниці значень іонних радіусів. Необхідно звернути увагу, що ці результати підтверджують правильність вибору  $\alpha$ -часток як технологічного методу, що практично не створює деформаційної складової.

Беручи до уваги фізичну властивість анізотропних кристалів, можливо спрямовано змінювати пружні властивості матриці в локальних об'ємах для збільшення тензочутливості, надійності розроблюваних чутливих елементів тиску в мультисенсорах. Ці ідеї, на наш погляд, у практичному використанні реалізуються на  $d$ -металах.

Експериментально показана можливість спрямовано вилучати кремній вздовж певних кристалографічних напрямків, надавати монокристалічним пластинам кремнію чи окремим її фрагментам потрібні геометричні форми.

На рис. 8 показано приклад реалізації мікродатчика тиску методом глибокого анізотропного травлення.

Рисунок 8 – Мікрофотографія кристалу чутливого елемента сенсора тиску середовища (газоподібного чи рідкого), виготовленого за методом анізотропного травлення. Спостерігається поперечний відкол. На поверхні видно струмопровідну доріжку з алюмінію.



У роботі описані результати досліджень характеристик сенсорів, що змінюють свої параметри внаслідок впливу іонізуючого випромінювання. На рис. 9 – вихідні характеристики мультисенсора

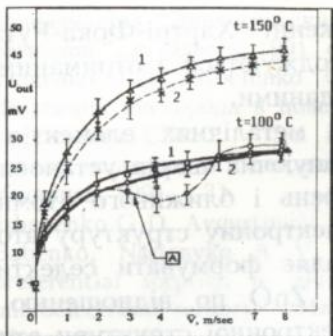


Рисунок 9 – Вихідні характеристики мультисенсора по каналу швидкості потоку для двох значень температури кристалу для опромієних (1) та вихідних (2) чутливих елементів, А – вимір без відображувача потоку

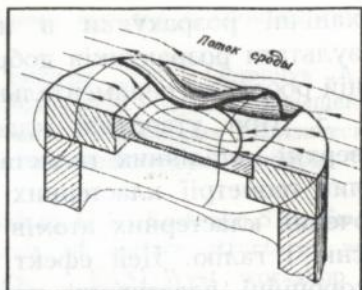


Рисунок 10 – Схема мультисенсора для контролю тиску, швидкості по трьох незалежних каналах в одній точці простору, характеристики якого – на рис. 9. (Для каналу контролю температури залежності, представлені на рис. 10). У роботі є опис термостатування тензорезистора при вимірах швидкості потоку середовища

(рис. 10) по каналу контролю швидкості потоку середовища для вихідних та опромієних кристалів у режимі “малих доз”. Наведені два результати вимірів: для опромієних та неопромієних кристалів. Опромієння набагато підвищує чутливість та лінеаризує характеристики.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Опромієння металічних та металовміщуючих шарів  $\alpha$ -частками веде до структурних і фазових змін на їх поверхні, а також на поверхні монокристалічної кремнієвої підкладки: змінюється кристалографічна орієнтація площин на поверхні монокристалу кремнію від (100) до (111); шар Cd-Ga-Se перетворюється в сполуку  $CdGa_2Se_4$ ; на поверхні шарів Pd-Ag утворюються кластери паладію розмірами 20–50 нм; на поверхні шарів алюмінію також має місце утворення кластерів з їх наступним розпадом; змінюється морфологія поверхні шарів ZnO.

2. Для фізичної інтерпретації механізму реконструкції кристалографічної орієнтації площин поверхневого шару монокристалічного кремнію від (100) до (111) при опромієнні  $\alpha$ -частками проведені неемпіричні квантово-

механічні розрахунки в наближенні Хартрі-Фока-Рутана. Результати розрахунків добре узгоджуються з отриманими у даній роботі експериментальними даними.

3. При утворенні кластерів металічних елементів на поверхні металічних та металовміщуючих шарів встановлено вплив геометрії кластерних утворень і ближнього атомного оточення кластерних атомів на електронну структуру атомів кисню і галію. Цей ефект дозволяє формувати селективні адсорбційні властивості поверхні ZnO по відношенню до молекул H<sub>2</sub>S (за рахунок змін електронної структури атомів кисню, які є ад-центрами цинковміщуючих кластерів) і селективні адсорбційні властивості поверхні Cd-Ga-Se по відношенню до молекул хлору (за рахунок змін електронної структури поверхневих кластерів галію, які мають атоми Cd, Se і O у ближчому оточенні).

4. Запропоновано принцип створення систем, які мають вибіркові адсорбційні або десорбційні властивості; при цьому використаний системний підхід на технологічному рівні, який формулюється як завдання пошуку оптимуму узагальненого критерію якості.

5. У результаті проведених комплексних експериментальних і теоретичних досліджень одержані нові матеріали для серії електронних приладів нового типу – інтегральних мультисенсорів, – які дозволяють за кількома незалежними каналами вимірювати неелектричні характеристики і параметри газових і рідких середовищ.

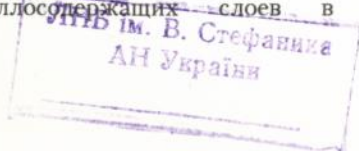
Результати роботи впроваджені на АТ “Родон”, м.Івано-Франківськ, та фірмі “Альbedo 0.39”, м. Одеса.

Результати дисертації викладені у наступних друкованих виданнях:

1. Tishchenko G D, Avgustimov V L, Bidnyk D I, Kostenko S P. Multi-compound layers in multisensors. – Sensors and Actuators B, 1992, B8, p.13–19.
2. Тищенко Г.Д., Бидный Д.И., Костенко С.П. Микроэлектронные датчики для контроля жидких и газовых сред. – 1-я Международная конференция по проблемам микроэлектроники, 1992, м. Одесса, с. 10–12.

- конференция "Экологические проблемы городов и промышленных регионов", г. Одесса, 1991, с.91.
3. Тищенко Г.Д., Костенко С.П., Бидный Д.И., Остапчук А.И. Фиксация кислорода в поверхностных слоях - путь к повышению надежности СБИС. - 3-я Всесоюзная конференция "Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов", - Кишинев, 1991, с.31.
  4. Tishchenko G D, Avgustimov V L, Bidnyk D I, Kostenko S P, Yu Yu Babenko, Nasipayko A V. Synthesis of surface structures with preferential sorption in multisensors. - EAST-West workshop on microelectronic sensors, - May 7-9, 1991, Sozopol, Bulgaria, Book of Abstracts, p.42.
  5. Tishchenko G D, Avgustimov V L, Kostenko S P, Ostapchuk A I. Scientific and technological aspects of marketing in automotive sensors industry. - EAST-West workshop on microelectronic sensors, - May 7-9, 1991, Sozopol, Bulgaria, Book of Abstracts, p.72.
  6. Tishchenko G D, Avgustimov V L, Bidnyk D I, Kostenko S P, Derid Yu O. Multi-compound layers in Multi-sensors. - in Book of Abstracts: 11th General Conf of the Condensed Matter Division, Exeter, April 8-11, European Phys Soc, p.275.
  7. Tishchenko G D, Kostenko S P, Babenko Yu Ye. Multicompounds in chemical multi-sensors. - in the Book: Sensors. Technology, Systems and Applications, - ed by K T V Grattan, Adam Hilger, Bristol, Phil, NY, IOPP Ltd, 1991, p.57-62.
  8. Tishchenko G D, Kostenko S P. Phase changes at surfaces of multilayer systems on silicon. - in the Book: Intergranular and Interphase Boundaries in Materials iib'92, - ed by Ph Komninou and A Rocher, Materials Science Forum, vol.126-128, 1993, p.439-442.
  9. Tishchenko G D, Kostenko S P, Potchkin Yu A. Modeling of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin layers deposition out of gaseous phase. - in the Book: Intergranular and Interphase Boundaries in Materials iib'92, - ed by Ph Komninou and A Rocher, Materials Science Forum, vol.126-128, 1993, p.829-832.
  10. Tishchenko G D, Avgustimov V L, Kostenko S P et al. Implantation induced orientational transformations in MOS VLSI. - in Book of Abstracts: 11th General Conf of the Condensed Matter Division, Exeter, April 8-11, 1991, European Phys Soc, p.276.

Тищенко Григорий Дмитриевич. Структура, свойства и стабильность металлических и металлоосержащих слоев в интегральных мультисенсорах.



436688

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05-16-01 – “Металловедение и термическая обработка металлов”. Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”, Киев, 1996.

В диссертационной работе исследовано влияние облучения  $\alpha$ -частицами на состояние металлических и металлосодержащих слоев на монокристаллических кремниевых подложках.

Автор защищает установленные закономерности влияния облучения  $\alpha$ -частицами на структуру поверхности слоев; положение о том, что за счет свойств металлических кластеров, образующихся при облучении  $\alpha$ -частицами, поверхность металлических (Cd-Ga-Se) и металлосодержащих (ZnO) слоев приобретает селективные адсорбционные свойства, причем природа этого эффекта обусловлена зависимостью электронной структуры атомов, входящих в состав кластеров, от геометрии кластеров.

Tishchenko Gregory. Structure, Properties and Stability of Metal and Metal-contained Layers in Integral Multy-Sensors.

The thesis for scientific degree of Phylosophy Doctor on speciality 05.16.01 “Metallography and Heat Treatment of Metals”, National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnical Institute”, Kiev, 1996.

The effect of the irradiation by  $\alpha$ -particles on the states of metal and metal-contained layers deposited on silicon crystal substrates was studied.

Author defends the lows of influence of irradiation by  $\alpha$ -particles on the structure of surface layers; the statement that according to the properties of metallic clusters that are formed during the irradiation the surfaces of metal (Cd-Ga-Se) and metal-contained (ZnO) layers acquire the selective adsorbtion properties. The nature of this effect is attributed to the dependence of electron structure of atoms that are included into clusters upon cluster's geometry.

Ключові слова: структура, метали, поверхня, сенсори.



Підп. до друку 12.05.96 Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Папір друк. № 1 . Спосіб друку офсетний. Умовн. друк. арк. 40.  
Умовн. фарбо-відб. 1,0 . Обл.-вид. арк. 40.  
Тираж 100 . Зам. № 6-1883

---

Фірма «ВІПОЛ»  
252151, Київ, вул. Волиська, 60.

436497

AB. 35.256

**AB 35.256**