



ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛЕНОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ЗАДАНЫМИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ

FORMATION OF STRUCTURES OF SENSITIVE ELEMENTS OF FILM TRANSDUCERS WITH GIVEN ELECTROPHYSICAL PARAMETERS

УДК 681.586, ВАК 05.27.06, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.79.8.60.66

Д.Мустафаева*, М.Мустафаев*, Г.Мустафаев*
D.Mustafaeva*, M.Mustafayev*, G.Mustafayev*

Рассмотрены условия формирования структур чувствительных элементов с заданными электрофизическими свойствами при создании пленочных преобразователей. Исследовано получение материалов с заданными свойствами и тонких пленок халькогенидов элементов первой группы с воспроизведением параметров соединений исходного материала на пленке. Технология создания пленочных преобразователей с заданными характеристиками совместима с другими процессами микроэлектроники и обеспечивает конструктивную и технологическую совместимость элементов преобразователей.

Conditions for the formation of structures of sensitive elements with given electrophysical properties for creating film transducers are considered. The obtaining of materials with predetermined properties and thin films of chalcogenides of the elements of the first group with the reproduction of the parameters of the compounds of the starting material on the film was studied. The technology of creating film transducers with specified characteristics is compatible with other processes of microelectronics and provides constructive and technological compatibility of the elements of transducers.

Технологии неорганических веществ занимают значительное место в современной промышленности и являются основой элементной базы электронной техники. Свойства материалов и тонких пленок на их основе формируются на стадии получения и управления их характеристиками. При изготовлении чувствительных элементов преобразователей важное значение имеет получение соединений халькогенидов элементов первой группы заданного состава с заданными свойствами и пленок на их основе с воспроизводимыми свойствами. Характеристики пленочных преобразователей определяются параметрами чувствительных

элементов, которые зависят от свойств материалов, из которых они изготовлены [1, 2].

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ

Значительный интерес к соединениям на основе халькогенидов элементов первой группы вызван широким спектром их как уже реализованного на практике, так и потенциального использования в различных областях науки и промышленности. Халькогениды элементов первой группы используются в гетеропереходах солнечных элементов, в магнитных устройствах записи информации, а их наночастицы перспективны

* Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) / North-Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University).



для создания квантовых точек в перестраиваемых полупроводниковых лазерах. Возможно их использование в интерференционной оптике, в качестве эффективных мембранных материалов, в потенциометрических датчиках, ионоселективных сенсорах для различных методов анализа.

Существенная зависимость свойств от степени нестехиометричности, наличие структурных фазовых переходов, сопровождающихся скачкообразным изменением характеристик, позволяют применять эти материалы для различного рода датчиков, переключателей, элементов памяти. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка технологий получения соединений халькогенидов элементов первой группы с заданными свойствами и тонких пленок на их основе с воспроизводимыми характеристиками, обеспечивающих возможность формирования структур с требуемым набором электрофизических параметров. Такая

структура представляет собой упорядоченную совокупность слоев, нанесенных на подложку.

При создании преобразователей к материалам предъявляются высокие требования, которые диктуются эксплуатационными параметрами готовых приборов [3, 4]. Выходные характеристики преобразователей определяются характеристиками чувствительных элементов, которые существенно зависят от свойств сплавов или соединений, из которых они изготовлены.

К материалам для преобразователей предъявляются следующие требования:

- термоЭДС сплавов (соединений) должна быть достаточно большой, непрерывной и однозначной функцией температуры, максимально близкой к линейной;
- сплавы должны быть коррозионно-устойчивыми и стойкими при эксплуатации на воздухе;
- в процессе эксплуатации сплавы должны сохранять свою термоэлектрическую характеристику неизменной и быть достаточно прочными.

Technologies of inorganic substances occupy a significant place in modern industry and are the basis of the element base of electronic technology. Properties of materials and thin films on their basis are formed at the stage of obtaining and controlling their characteristics. In the manufacture of sensor elements of transducers, it is important to obtain compounds of chalcogenides of elements of the first group of a given composition with specified features and films based on them with reproducible properties. The characteristics of film transducers are determined by the parameters of the sensitive elements, which depend on the properties of their materials [1, 2].

EFFICIENCY OF THERMOELECTRIC ENERGY TRANSDUCER

Considerable interest in compounds based on chalcogenides

of elements of the first group is caused by a wide range of them both already realized in practice and potential use in various fields of science and industry. Chalcogenides of the elements of the first group are used in heterojunctions of solar cells, in magnetic information recording devices, and their nanoparticles are promising for creating quantum dots in tunable semiconductor lasers. It is possible to use them in interference optics, as effective membrane materials, in potentiometric sensors, ion-selective sensors for various analytical methods.

The essential dependence of properties on the degree of non-stoichiometry, the presence of structural phase transitions, accompanied by a spasmodic change in characteristics, allow the use of these materials for various kinds of sensors, switches, memory elements. In this connection, the development of technologies for

the preparation of chalcogenide compounds of elements of the first group with predetermined properties and thin films based on them with reproducible characteristics acquires the possibility of forming structures with the required set of electrophysical parameters. Such a structure is an ordered set of layers deposited on the substrate.

When creating transducers, high requirements are imposed on materials, which are dictated by the operational parameters of the instruments [3, 4]. The output characteristics of the transducers are determined by the characteristics of the sensitive elements, which depend significantly on the properties of the alloys or compounds.

The following requirements are imposed on materials for transducers:

- thermo EMF of alloys (compounds) should be sufficiently large, continuous and unambiguous function of



Эффективность преобразователя зависит от электрофизических свойств применяемых материалов: термоЭДС (α), электропроводности (σ), теплопроводности (χ). Наиболее важной является высокая термоэлектрическая добротность, от которой в большинстве случаев зависит возможность применения материала при создании преобразователей. Именно величиной термоэлектрической добротности определяется эффективность термоэлектрического преобразователя энергии.

Применение халькогенидов элементов первой группы позволяет достичь требуемых термоэлектрических параметров материалов и максимальной термоэлектрической добротности.

Выражение для термоэлектрической добротности можно записать в следующем виде: $Z = f(\mu^*, \beta_Z, r)$, где μ^* – химический потенциал; r – фактор рассеяния; β_Z – безразмерный параметр, который зависит от эффективной массы, фононной составляющей теплопроводности, подвижности носителей заряда и температуры выбранного материала.

Для каждого β_Z существует μ^* , при котором термоэлектрическая добротность достигает максимального значения, то есть при определенной концентрации носителей заряда могут быть достигнуты максимальные для данного материала значения добротности. Для достижения оптимальной концентрации носителей заряда можно использовать примесные материалы

с одно- или многодолинным спектром носителей заряда, параболическими зонами, эквивалентными экстремумами и степенной зависимостью времени релаксации носителей заряда от энергии с показателем степени γ [5-7].

При фиксированной температуре значение Z зависит от изменения уровня химического потенциала, подвижности носителей заряда, эффективной массы и фактора рассеяния r , определяемого механизмом рассеяния носителей заряда.

Параметры вещества, от которых зависит эффективность преобразования $Z(\alpha, \sigma, \chi)$, определяются концентрацией свободных носителей заряда. Концентрацию носителей определяют по значению термоЭДС, учитывая рассеяние на акустических колебаниях атомов кристаллической решетки, а также по значениям μ^* .

Перспективными материалами с хорошими термоэлектрическими свойствами для термоэлектрических устройств и микротермопреобразователей являются халькогениды меди и серебра. Наличие нескольких областей гомогенности, полиморфизм и изменение температур полиморфных превращений соединений халькогенидов элементов первой группы в зависимости от отклонений от стехиометрии указывают на сильную связь электрофизических свойств и состава. Характер зависимости свойств корректируется изменением кристаллохимической структуры и характера химической связи.

temperature that is as close as possible to linear;

- alloys must be corrosion-resistant and resistant to airborne operation;
- during operation, alloys should maintain their thermoelectric characteristic unchanged and be durable enough.

The efficiency of the transducer depends on the electro-physical properties of the materials used: thermo EMF (α), electrical conductivity (σ), thermal conductivity (χ). The most important is the high thermoelectric figure of merit, from which in most cases depends the

possibility of using the material in the creation of transducers. It is the value of the thermoelectric figure of merit that determines the efficiency of the thermoelectric energy transducer.

The use of chalcogenides of the elements of the first group allows achieving the required thermoelectric parameters of materials and maximum thermoelectric figure of merit.

The expression for the thermoelectric figure of merit has the following form: $Z = f(\mu^*, \beta_Z, r)$, where μ^* is the chemical potential; r is the scattering factor; β_Z is a dimensionless

parameter that depends on the effective mass, the phonon component of the thermal conductivity, the mobility of the charge carriers, and the temperature of the selected material.

For each β_Z , there exists μ^* at which the thermoelectric figure of merit reaches its maximum value, that is, at a certain concentration of charge carriers, the maximum Q -values for a given material can be achieved. To achieve the optimum concentration of charge carriers, one can use impurity materials with a single- or multi-valley spectrum of charge carriers,



СОЗДАНИЕ ПЛНОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Существуют определенные трудности получения таких соединений с заранее заданными электрофизическими свойствами. С одной стороны, это связано с достаточно высокими температурами роста материалов, что приводит к созданию большой концентрации собственных дефектов. С другой стороны, они имеют тенденцию к самокомпенсации дефектов, что осложняет получение материалов с нужными электрофизическими характеристиками. Следует отметить также трудность получения соединения необходимого состава из-за летучести и собственной дефектности халькогенов.

Учитывая вышеприведенные обстоятельства, синтез исходных соединений проводится непосредственным сплавлением компонентов под вакуумом в запаянных кварцевых ампулах. Перед использованием ампулы травят, промывают дистиллированной водой и спиртом. Ампула, загруженная шихтой соответствующего состава, откачивается до давления $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па и затем запаивается. Затем ее помещают в печь и нагревают до температуры, превышающей температуру плавления синтезируемого соединения на несколько десятков градусов. Нагрев производится медленно, с часовыми выдержками при температурах начала реакции между исходными компонентами. После синтеза осуществляется гомогенизация отжигом в запаянных ампулах.

Анализ наличия остаточных примесей показывает, что синтезированные кристаллы имеют концентрацию примесей $< 10^{17}$ атом/см³, тогда как концентрация носителей заряда составляет $10^{18} - 10^{21}$ см⁻³. Это позволяет считать, что остаточные примеси не влияют на физические свойства полученных соединений.

Важнейшими задачами при создании приборных структур на основе халькогенидов элементов первой группы является получение материалов с высокими электрофизическими свойствами и разработка технологического режима нанесения, позволяющего воспроизводить эти свойства на пленке.

При создании тонкопленочных преобразователей к трудностям синтеза материалов с необходимыми свойствами добавляются специфические проблемы, связанные с воспроизведением параметров соединений исходного материала в пленочной структуре. В зависимости от технологического режима нанесения термоэлектрические свойства полученных тонких пленок сильно меняются и могут значительно отличаться от свойств испаряемого материала. При повышенных температурах летучесть их составляющих отличается столь сильно, что химический состав пара и пленки не совпадает с химическим составом испаряемого вещества. Трудности получения пленок связаны с тем, что при испарении происходит разделение соединения на отдельные компоненты, испаряющиеся с различными скоростями.

parabolic bands, equivalent extrema and a power-law dependence of the charge carrier relaxation time on energy with exponent r [5-7].

At a fixed temperature, the value of Z depends on the change in the chemical potential level, the mobility of the charge carriers, the effective mass, and the scattering factor r determined by the scattering mechanism of the charge carriers.

The parameters of the substance, on which the transformation efficiency $Z(\alpha, \sigma, \chi)$ depends, are determined by the concentration of free charge

carriers. The carrier concentration is determined from the value of the thermo EMF, taking into account the scattering by acoustic vibrations of the atoms of the crystal lattice, and also from the values of μ^* .

Perspective materials with good thermoelectric properties for thermoelectric devices and micro-thermotransducers are chalcogenides of copper and silver. The presence of several regions of homogeneity, polymorphism, and temperature changes of polymorphic transformations of the compounds of the chalcogenides of

the elements of the first group, depending on deviations from stoichiometry, indicate a strong relationship between the electrophysical properties and composition. The nature of the dependence of properties is corrected by the change in the crystal-chemical structure and the nature of the chemical bond.

CREATING FILM TRANSDUCERS WITH SPECIFIED CHARACTERISTICS

There are certain difficulties in obtaining such compounds with predetermined electrophysical properties. On the one hand,



Выбор метода получения тонких пленок зависит от их назначения и его совместимости с другими технологическими операциями микроэлектронной технологии. Для обеспечения воспроизводимости электрофизических свойств тонких пленок метод осаждения должен позволять получать пленки исходного состава.

Для получения тонких пленок халькогенидов меди и серебра исходного состава применяется дискретное испарение в вакууме. При этом методе вещество испаряется мгновенно и целиком, так что в пространстве над испарителем присутствуют в парообразной фазе компоненты соединения в том же соотношении, в каком они содержатся в исходном материале, поэтому состав пленки вещества, конденсирующегося на подложке, будет близок к составу исходного материала. Полученные пленки проходят температурную обработку в вакууме непосредственно после напыления.

Механические и прочностные свойства пленочных преобразователей определяются подложкой. Правильно выбранный материал подложки позволяет повысить устойчивость структуры к воздействию разнородных дополнительных нагрузок и внешних воздействующих факторов.

В процессе изготовления преобразователей подложка должна быть технологически совместима как с процессом получения, так и с материалом пленки при обеспечении минимальной разницы температурных коэффициентов линейного расширения и сходстве их температурных

зависимостей. В качестве подложки для пленочных преобразователей необходимо применять материалы, имеющие малые потери, хорошие вакуумные свойства, термостойкость. Например, можно использовать полиамидные пленки, которые получают центрифугированием с последующей имидизацией в вакууме на полированной поверхности бронзы, служащей в дальнейшем основанием для напыления термочувствительных элементов.

Существенное влияние на характер тонкой пленки оказывают чистота подложки и ее обработка. Тщательная предварительная очистка покрываемой поверхности имеет чрезвычайно важное значение для получения высококачественных и прочных пленок. Загрязнения меняют условия конденсации наносимого материала, в частности, изменяется степень подвижности атомов на поверхности подложки, и в результате этого нарушается структура пленки.

В процессе формирования тонких пленок испарением в вакууме материал испаряемого вещества взаимодействует с атмосферой остаточных газов, причем максимальное взаимодействие, влияющее на свойства пленок, происходит на поверхности подложки. Поэтому для снижения концентрации примесей в процессе осаждения пленок необходимо увеличить скорость конденсации.

В качестве защитных слоев применяют пленки монооксида кремния, который обладает хорошими диэлектрическими

this is due to sufficiently high growth temperatures of materials, which leads to the creation of a large concentration of intrinsic defects. On the other hand, they tend to self-compensate of defects, which complicates the production of materials with the required electrophysical characteristics. It should also be noted that it is difficult to obtain a compound of the required composition due to volatility and intrinsic defectiveness of chalcogens.

Given the above circumstances, the synthesis of the starting compounds is carried out by direct fusion of the

components under vacuum in sealed quartz ampoules. Before use, the ampoules are etched, washed with distilled water and alcohol. The ampoule loaded with a blend of the appropriate composition is pumped to a pressure of $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa and then sealed. Then it is placed into an oven and heated to a temperature exceeding the melting point of the synthesized compound by several tens of degrees. Heating is carried out slowly, with hourly exposures at the temperatures of reaction initiation of the initial components. After synthesis,

homogenization is carried out by annealing in sealed ampoules.

Analysis of the presence of residual impurities shows that the synthesized crystals have an impurity concentration of $<10^{17}$ atom/cm³, while the carrier concentration is 10^{18} – 10^{21} cm⁻³. This allows us to assume that the residual impurities do not affect the physical properties of the compounds obtained.

The most important tasks in creating instrumental structures based on chalcogenides of the first group are to obtain materials with high



характеристиками, механической прочностью и наносится путем испарения в вакууме. При этом на подложке образуются механически прочные пленки, устойчивые к внешним воздействиям факторам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей задачей при создании тонкопленочных преобразователей является получение материалов с хорошими термоэлектрическими свойствами, выбор и отработка технологического режима нанесения пленки, позволяющие воспроизводить эти свойства в ее структуре. Правильно выбранный материал подложки повышает устойчивость к воздействию разнородных дополнительных нагрузок. Использование сплавов дает возможность получить термоэлектрические параметры материалов, соотношение которых приводит к достижению максимума термоэлектрической эффективности. Применение пленок при создании преобразователей позволяет улучшить параметры и характеристики приборов измерительной техники, термоэлектрических измерительных устройств. Пленочная технология дает возможность

выполнить элементы преобразователей конструктивно и технологически совместимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пленочные термоэлементы: Физика и применение / Отв. ред. И.С.Лидоренко. – М.: Наука, 1985. 232 с.
2. Регель А.Р., Стильбанс Л.С. О термоэлектрической энергетике // ФТП. 1967. 1. № 11. С. 1614-1619.
3. Левшина Е.С., Новицкий П.В. Электрические измерения физических величин: Измерительные преобразователи. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. 320 с.
4. Лобунец Ю.И. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии. – Киев: Наукова думка, 1989. 175 с.
5. Теплофизические измерения и приборы / Под ред. Е.С.Платукова. – М.: Машиностроение, 1986. 256 с.
6. Материалы микроэлектронной техники / Под ред. В.М.Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. 352 с.
7. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 188 с.



electrophysical properties and to develop a deposition mode that allows reproducing these properties on a film.

When creating thin-film transducers, the specific problems associated with the reproduction of the parameters of the compounds of the initial material in the film structure are added to the difficulties of synthesizing materials with the necessary properties. Depending on the mode of deposition, the thermoelectric properties of the resulting thin films vary greatly and can significantly differ from the properties of the evaporated material. At elevated temperatures, the volatility of their components differs so much that the chemical composition of the vapor and the film does not coincide with the chemical composition of the evaporated substance. Difficulties in obtaining films are due to the fact that during evaporation, the compound separates into separate components, evaporating at different rates.

The choice of the method for obtaining thin films depends on their purpose and its compatibility with other processes of microelectronic technology. To ensure the reproducibility of the electrophysical properties of thin films, the deposition method should allow the preparation of films of the initial composition.

To obtain thin films of copper and silver chalcogenides of the initial composition, discrete evaporation in vacuum is used. In this method, the substance evaporates instantly and completely, so that in the space above the evaporator the components of the compound are present in the same ratio as they are contained in the initial material, so

that the composition of the film that condenses on the substrate will be close to the composition of the starting material. The films obtained undergo thermal treatment in a vacuum immediately after the deposition.

The mechanical and strength properties of film transducers are determined by the substrate. Correctly selected substrate material allows to increase the stability of the structure to the effect of heterogeneous additional loads and external factors.

In the process of manufacturing transducers, the substrate must be technologically compatible with both the production process and the film material, while ensuring a minimum difference in the temperature coefficients of linear expansion and the similarity of their temperature dependences. As a substrate for film converters, it is necessary to use materials that have small losses, good vacuum properties, heat resistance. For example, it is expedient to use polyamide films, which are obtained by centrifugation followed by imidization in vacuum on a polished bronze surface serving as a further base for deposition the heat-sensitive elements.

The purity of the substrate and its processing make a significant impact on the nature of the thin film. Thorough pre-cleaning of the coated surface is extremely important for obtaining high-quality and durable films. Pollution changes the condensation conditions of the deposited material, in particular, the degree of mobility of atoms on the surface of the substrate changes, and as a result, the structure of the film is disrupted.

During the formation of thin films by evaporation in vacuum, the material of the evaporated substance interacts with the atmosphere of the residual gases, and the maximum interaction affecting the properties of the films occurring on the surface of the substrate. Therefore, in order to reduce the impurity concentration during the deposition of films, it is necessary to increase the condensation rate.

As protective layers, films of silicon monoxide are used, which has good dielectric characteristics, mechanical strength and is deposited by evaporation in a vacuum. At the same time, mechanically strong films that are resistant to external influencing factors are formed on the substrate.

CONCLUSION

The most important task in the development of thin-film transducers is the obtaining of materials with good thermoelectric properties, selection and testing of the technological mode of film deposition, allowing to reproduce these properties in its structure. The correctly selected substrate material increases the resistance to the effects of dissimilar additional loads. The use of alloys makes it possible to obtain thermoelectric parameters of materials, the ratio of which leads to the maximum thermoelectric efficiency. The use of films in the creation of transducers makes it possible to improve the parameters and characteristics of measuring instruments, thermoelectric measuring devices. The film technology allows to perform the elements of the transducers in a constructive and technologically compatible manner. ■