

Исследование термодатчиков на основе Si <P, Ni>

С.С. Насриддинов*

Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2,
1000095 Ташкент, Узбекистан

(Получено 01.05.2015; в отредактированной форме – 20.05.2015; опубликовано online 20.10.2015)

В работе приводятся результаты исследования характеристик нового типа термодатчика на основе кремния с нанокластерами атомов никеля в экстремальных условиях. Показано, что такие датчики обладают большой чувствительностью и быстродействием, они могут успешно функционировать в условиях повышенной радиации и вибрации.

Ключевые слова: Термочувствительность, Быстродействие, Наноструктура, Нанокластеры, Микрозондовый анализ.

PACS numbers: 81.07.Bc, 65.80.G

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные электронные термодатчики различных типов на основе полупроводниковых структур и сплавов не позволяют проводить непрерывный контроль температуры объектов, находящихся в условиях повышенной радиации и вибрации. Для совершенствования автоматизированных систем и получения более надежной и своевременной информации о состоянии объектов, находящихся в различных экстремальных условиях, требуется разработка более чувствительных, быстродействующих термодатчиков со стабильными параметрами, позволяющих контролировать температуру. На сегодняшний день для контроля и измерения температур объектов используются приборы с достаточно сложными электронными усилителями, которые практически не пригодны для эксплуатации в условиях повышенной радиации и вибрации. Основными техническими требованиями, которые предъявляются к термодатчикам, являются высокое номинальное сопротивление, потребление малой энергии при эксплуатации в различных средах, высокие быстродействие и чувствительность, а также большой ресурс работы со стабильными параметрами. Непрерывный контроль температуры объектов, находящихся в агрессивных средах, без использования дополнительных электронных усилителей, является одной из актуальных задач современной электроники.

С этой точки зрения представляет большой интерес использование полупроводниковых наноматериалов, параметры которых должны обладать высокой чувствительностью к температуре. Следует также обратить внимание на то, что использование современных технологий формирования материалов термодатчиков методом высокотемпературной диффузии не позволяет получить наноструктурированный по всему объему материал.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами разработан новый метод легирования кремния примесями – так называемая низкотемпературная диффузия, позволяющий формировать

нанокластеры примесных атомов с необходимыми параметрами. Сущность данного метода заключается в проведении поэтапной диффузии с определенной скоростью нагрева и выдержки при строго фиксированном времени. В качестве легирующего примесного атома был выбран никель, поскольку его растворимость и коэффициент диффузии являются более оптимальными для формирования нанокластеров с необходимыми параметрами. Методом инфракрасного микроскопа МИК-5 а также микрозондового анализа (JOPL) исследована структура состав и распределение нанокластеров как на поверхности, так и в объеме кристалла. Концентрация нанокластеров управлялось с помощью температуры каждого этапа диффузии. Были получены образцы кремния с концентрацией нанокластеров $N \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением $\rho \sim 10^4 \div 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $T = 300^\circ\text{K}$. Такие величины удельных сопротивлений образцов обеспечили не только высокую чувствительность термодатчика, но и возможности их использования для дистанционного контроля температур объекта (до 1 км) находящийся в экстремальных условиях. Анализируя полученные в ходе проведенных исследований результаты, можно сделать вывод о том, что параметры разработанных термодатчиков значительно выше, чем у существующих аналогов.

Поскольку основной целью данной работы являлось создание нового класса термочувствительных структур, которые содержат нанокристаллы никеля в кремнии с воспроизводимыми и стабильными по отношению к различным внешним условиям, нами выбран наиболее простой способ химического осаждения пленки Ni на поверхность Si из раствора и последующая низкотемпературная диффузия атомов Ni. Для создания омических контактов проводилось химическое осаждение Ni. Для улучшения адгезии пластины перед никелированием шлифовались в микропорошке М-9 и обрабатывались в растворе плавиковой кислоты для снятия оксида (HF : H₂O в соотношении 1 : 1). Электролит для никелирования готовился по следующему рецепту на 100 мл раствора: никель хлористый (NiCl₂) – 2,1 г; гипофосфит натрия (NaH₂PO₂) – 2,4 г; натрий лимоннокис-

* said_jamolxon@mail.ru

лый трехзамещенный – 4,5 г; аммоний хлористый (NH_4Cl) – 3 г; аммиак водный (25 %) – 5 г.

Многоэтапная диффузия примесных атомов при этом обеспечивает формирование собственных кластеров, а также кластеров с участием дефектов кристаллической структуры и атомов матрицы решетки. На основе разработанной нами низкотемпературной технологии легирования удалось создать не только благоприятные условия образования кластеров примесных атомов Ni в Si, но и обеспечить возможность самоорганизованного упорядочения расположений в объеме кристалла (рис. 1). Как видно из рис. 1, упорядочивание кластеров примесных атомов Ni в решетке Si происходит по всему объему кристалла.

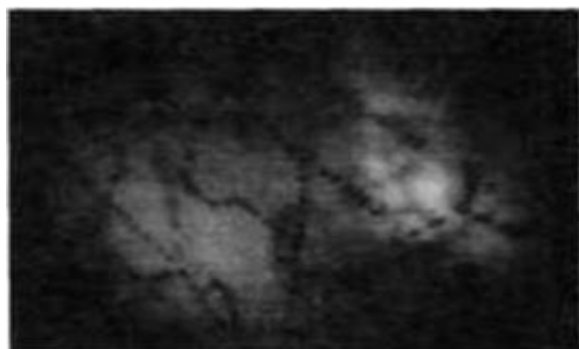


Рис. 1 – Самоорганизованные упорядоченные кластеры атомов Ni в кристаллической решетке Si (получена на ИК микроскопе)

Создан принципиально новый класс универсальных датчиков физических величин с улучшенными деградационными свойствами и стабильностью параметров, малой энергоемкостью и миниатюрностью, отсутствием дополнительных схем усиления, обеспечивающих простоту эксплуатации, превосходящих по пороговой чувствительности и быстродействию аналогичные существующие датчики, что связано с их функционированием на основе принципиально новых физических явлений, весьма чувствительных к внешним воздействиям.

Для создания термодатчиков кремний легированный никелем был разрезан в виде кристалла с геометрическими размерами $1.5 \times 1.5 \times 1.5$ мм. На основе специальной технологии созданы омические контакты на кристалле, обеспечивающие линейное изменение тока в широком интервале электрического поля термодатчиков. При выборе герметика основное внимание уделялось его прочности, водонепроницаемости и стойкости к радиации, вибрации и воздействию газовых сред. В соответствии с предъявленными требованиями к герметикам нами разработаны оптимальные рецептуры заливочных компаундов, за основу которых были взяты смолы ЭД-20 с малеиновым ангидридом и триэтаноломином в качестве отвердителей. Выбор малеинового ангидрида и триэтаноломина обусловлен тем, что малеиновый ангидрид позволяет получить компаунды с малой начальной вязкостью и большой жизненностью. Выбор триэтаноломина объясняется его малой токсичностью. Рецепт эпоксидного заливочного компаунда Д-2 приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав эпоксидного заливочного компаунда Д-2

Состав, весовые части					
Смола		Отвердитель		Наполнитель	
ЭД-20	100	ма	2,28К	СС	1,5-1,8 г

С точки зрения предотвращения механических напряжений большое значение имеет усадка компаунда в процессе полимеризации. Поэтому нами проводился экзотермический прогрев при различных температурах в процессе полимеризации: при температуре $T = 80$ °С в течении 4 часов, при $T = 120$ °С в течении 12 часов, при $T = 140$ °С в течении 24 часов. Это позволило свести к минимуму образование механических напряжений в процессе отверждения эпоксидных смол. В качестве наполнителя был использован сурик – свинцовая (СС) краска.

Потребляемая мощность термодатчиков составляет 0.01 Вт.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование диффузионных характеристик никеля в кремнии n и p типа

Коэффициент диффузии Ni в Si в интервале температур 450-800 °С может быть описан функцией $D = 0,1 \exp(1,9/kT)$. Значение коэффициента диффузии никеля имеет величину $10^{-4} \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [1], при температуре 1350 °С эта величина равна $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [2]. На рис. 2 приведено распределение Ni по глубине Si.

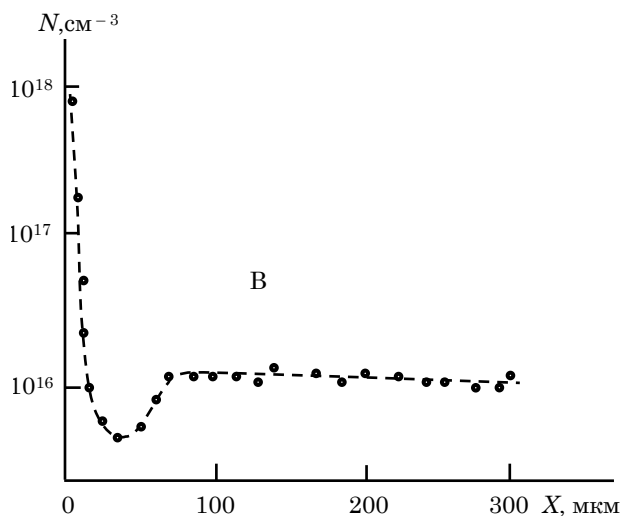


Рис. 2 – Распределение концентрации Ni в Si по глубине

Из рис. 2 видно, что профиль состоит из двух участков: первый участок – приповерхностный, длиной 25 мкм, характеризуется резким падением концентрации на 2-3 порядка; второй – объемный, характеризуется равномерным распределением примеси в объеме образца. Следует отметить, что равномерный уровень концентрации Ni в объеме не зависит от времени отжига (15 минут - 90 час). Установлено также, что изменение концентрации исходных мелких примесей в пределах $10^{13} \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в Si как n- типа, так и p- типа существенно не влияет на величину коэффициента диффузии, которая слабо зависит от температуры. Энергия активации диффу-

зии Ni составляет 0,47 эВ. Температурная зависимость коэффициента диффузии Ni (рис. 3) может быть описана выражением:

$$D_{Ni} = 2.1 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{0.47}{KT}\right). \quad (3.1)$$

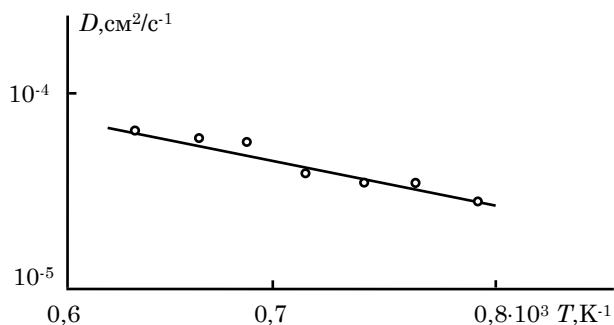


Рис. 3 – Температурная зависимость коэффициента диффузии Ni в Si

Температурная зависимость растворимости (рис. 4) Ni имеет ретроградный характер, причем максимальное значение его растворимости при $T = 1310^\circ\text{C}$ составляет $7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Эту зависимость вплоть до максимального значения, можно описать выражением:

$$N_{Ni} = 1.4 \cdot 10^{25} \exp\left(-\frac{2.3}{KT}\right). \quad (3.2)$$

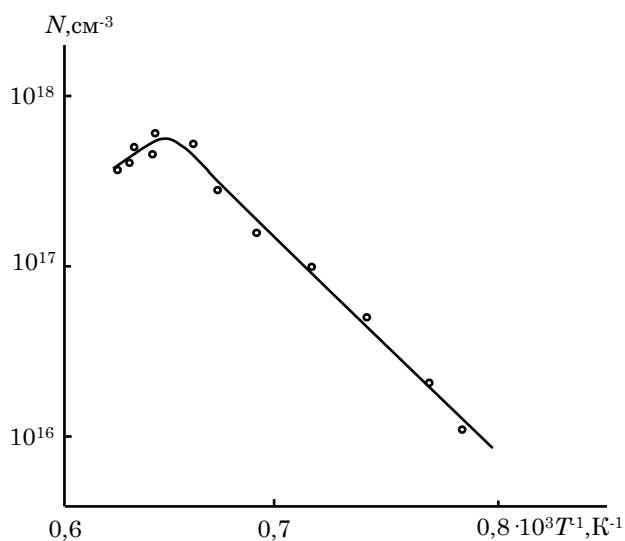


Рис. 4 – Температурная зависимость растворимости Ni в Si

Значения коэффициентов диффузии и энергии активации говорят о междоузельной диффузии атомов никеля в кремнии. В таблице 2 приведены электрические параметры кремния, полученные до и после легирования никелем при различных температурах.

Существенное изменение проводимости образцов происходит при введении Ni в *n*-Si с удельным сопротивлением $\rho \sim 10 \text{ Ом см}$. Для получения образцов с различными удельными сопротивлениями необходимо использовать *n*-Si с удельным сопротивлением $\rho \sim 40 \pm 60 \text{ Ом см}$. Анализ этих результатов

показывает, что никель в кремнии создает акцепторные уровни с максимальной концентрацией 10^{14} см^{-3} .

Таблица 2 – Электрические параметры кремния

До диффузии		Режим диффузии		После диффузии (тип не меняется)		
тип	ρ ом·см	$T, \text{ K}$	$t, \text{ час}$	ρ ом·см	$n, p, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$
<i>n</i>	10	1523	1	65,0	$7,5 \cdot 10^{13}$	1252
<i>n</i>	10	1473	1	19,7	$3,6 \cdot 10^{14}$	1372
<i>n</i>	10	1423	1,5	9,4	$4,5 \cdot 10^{14}$	1228
<i>n</i>	10	1373	2	8,6	$6,4 \cdot 10^{14}$	1209
<i>n</i>	10	1323	2	9,1	$5,6 \cdot 10^{14}$	1233
<i>n</i>	40	1523	1,5	$1 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^{14}$	2010
<i>n</i>	40	1423	1,5	65,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	1400
<i>n</i>	200	1523	1	$6 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^{11}$	261
<i>n</i>	200	1473	1,5	10^5	$6,0 \cdot 10^{10}$	2017
<i>n</i>	200	1373	1,5	$3,5 \cdot 10^2$	$1,98 \cdot 10^{13}$	1292
<i>n</i>	200	1273	2	220,0	$1,93 \cdot 10^{13}$	1468
<i>p</i>	10	1523	1,5	11,8	$2,15 \cdot 10^{15}$	267
<i>p</i>	10	1373	1,5	10,9	$1,95 \cdot 10^{15}$	288
<i>p</i>	30	1373	1,5	31,0	$5,0 \cdot 10^{14}$	376

На основе экспериментальных данных по исследованию влияния условий отжига и параметров исходного материала на свойства компенсированного кремния, нами разработана технология получения образцов *n*- и *p*- типов с заданными параметрами, которая состоит в следующем:

- диффузия никеля осуществляется из слоя никеля, нанесенного на химически протравленную поверхность кремния в атмосфере инертного газа или на воздухе;

- скорость охлаждения после диффузии должна быть не больше 100-120 град/сек;

- оптимальная температура диффузии никеля составляет 1100°C , а время диффузионного отжига 1,5-2 часа;

- в качестве исходного материала необходимо использовать кремний *n*-типа;

- вышеперечисленные условия диффузии вполне применимы для образцов с толщиной до 1 мм, площадью $S = 2 \text{ см}^2$; после диффузии необходимо снять с поверхности слой толщиной $\sim 40\text{-}50 \text{ мкм}$;

- эти условия технологии также пригодны для получения компенсированных образцов с исследуемыми примесями путем ионной имплантации. При этом энергия ионов должна быть не больше 40-60 кэВ, а доза облучения не более $10^{17} \text{ ион см}^{-2}$;

3.2 Исследование влияние γ облучения на эксплуатационные параметры и состояния герметизации термодатчиков

Термодатчики подвергались γ облучению с дозой $D = 3000 \text{ P/c}$ ($1 \text{ P} = 2,57976 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$) при $T = 70^\circ\text{C}$. Параметры термодатчика, состояния омических контактов, а также состояние герметизации исследовались после каждого этапа облучения при одинаковых условиях. Быстродействия термодатчиков определялось сбрасыванием их в интервале температур

от 20 до 100 °С (время установления) и от 100 °С до 20 °С (время восстановления). В таблице 3, показано влияние γ облучения (Co^{60}) на эксплуатационные параметры термодатчиков на основе Si<P, Ni>.

Таблица 3 – Эксплуатационные параметры термодатчиков после облучения

Доза облучения							
10^7		$5 \cdot 10^7$		10^8		$5 \cdot 10^8$	
B , К	τ , сек	B , К	τ , сек	B , К	τ , сек	B , К	τ , сек
6750	13	6700	13	6650	13	6600	13
6950	13	6900	13	6850	13	6800	13
7150	13	7100	13	7050	13	7000	13

Установлено, что до облучения чувствительность термодатчиков (B) и их быстродействие достаточно высокие и практически не меняются до дозы облучения $D = 10^8$ Р для термодатчиков с номинальным сопротивлением $R = (1 \div 5) \cdot 10^5$ Ом. При более высоких дозах облучения $D > 10^8$ Р параметры постепенно ухудшаются, а при $D \sim 10^9$ Р – уменьшаются на 25÷30 %. Для термодатчиков с более высоким номинальным сопротивлением $R \sim 10$ Ом-см ухудшение их параметров начинается при $D = 5 \cdot 10^8$ Р. Установлено, что чем больше концентрации примесных атомов, тем больше сопротивление термодатчика и его радиационная стойкость.

В табл. 4, показано влияние γ облучения (Co^{60}) на состояние герметизации термодатчиков на основе Si<P, Ni>. Сопротивление разработанного термодатчика составляет $R = 10^4 \div 10^6$ Ом. Термодатчик обладает двумя надежными контактами и герметизацией, которая полностью защищает его от попадания влажности, пыли и обеспечивает стойкость к различным газовым средам.

Таблица 4 – Состояние герметизации термодатчиков под влиянием γ облучения

Доза облучения			
10^7	$5 \cdot 10^7$	10^8	$5 \cdot 10^8$
Нет изменений	Изменился свет	Начала рассыпаться	Рассыпалась

Установлено, что состояние электрического контакта (надежность и омичность) практически не изменяются в исследуемых интервалах доз облучения.

Таким образом, термодатчики на основе кремния с нанокластерами атомов никеля обладают достаточно высокой чувствительностью, быстродействием и радиационной стойкостью. Было исследовано, что γ облучения (Co^{60}) не влияет на эксплуатационные параметры и состояние герметизации. До дозы облучения $D = 10^8$ Р – параметры термодатчиков практически не меняются не зависимо от их номинального сопротивления. При больших дозах облучения наблюдается относительное изменение сопротивления (R / R_0) термодатчика (рис. 5).

На рис. 6, показано относительное изменение термочувствительности от дозы облучения термодатчиков

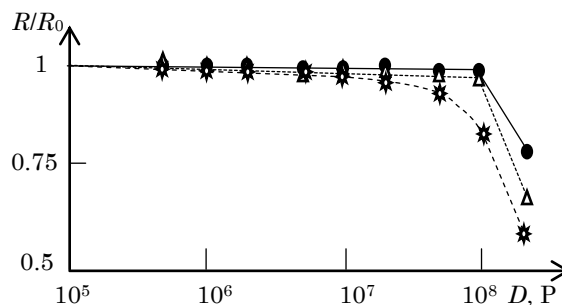


Рис. 5 – Относительное изменение сопротивления термодатчика от дозы рентгеновского облучения

с различными номинальными сопротивлениями. Как видно из рисунка критическая доза облучения ($D_{кр}$) при которой начинается заметное уменьшение термочувствительности, смещается в сторону больших доз с увеличением номинального сопротивления термодатчиков.

Эти результаты показывают, что термодатчики на основе Si<P, Ni> могут быть использованы в условиях с высоким уровнем радиационного излучения. Быстродействие термодатчиков при облучении меняется незначительно. Термодатчики работают в области температур $T = -60$ °С÷120 °С и обеспечивают контроль температуры объектов расположенных на расстоянии до 1 км. Коэффициент их температурной чувствительности почти в 1.5-2 раза больше, чем у существующих термодатчиков.

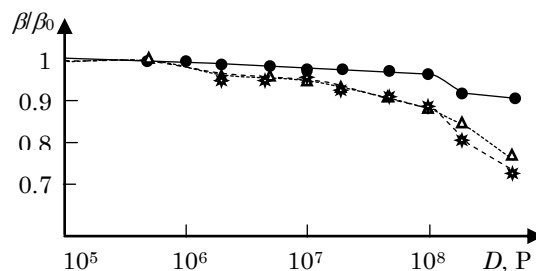


Рис. 6 – Относительное изменение термочувствительности термодатчиков β/β_0 с различными номинальными сопротивлениями от дозы рентгеновского облучения

3.3 Исследование влияния вибрации на эксплуатационные параметры термодатчиков

Испытания надежности параметров в условиях повышенной вибрации представляет практический интерес. Связи с этим следующий этап исследований был проведен в условиях высокой вибрации.

Для воспроизведения вибрации на практике при промышленных испытаниях и научных исследованиях используются вибрационные установки, позволяющие проводить испытания объектов на виброустойчивость, исследовать элементы конструкции изделий при заданных параметрах, а также градуировать, проверять и аттестовать их.

Для оценки возможности использования разработанных термодатчиков при вибрации было проведено исследование ее влияния на состояние и физические свойства термодатчика. Была использована механическая виброустановка ВУ-15 с рабочей частотой в диапазоне от единицы до 200-300 Гц. Уста-

новлено, что в условиях вибрации в течении 12 часов основные параметры термодатчиков практически не меняются, однако следует отметить, что качество герметизации достаточно хорошо сохраняется до частоты 350 Гц. При увеличении частоты более 450 Гц герметизация практически разрушается. В табл. 5, приведено влияние вибрации на эксплуатационные параметры и состояние герметизации термодатчиков на основе Si<P, Ni>. Данные таблицы показывают, что разработанные термодатчики можно использовать в условиях повышенной радиации и механической вибрации.

Таблица 5 – Влияние вибрации на эксплуатационные параметры и состояние герметизации термодатчиков

Частота Гц							
300		400		500		600	
B, К	τ , сек	B, К	τ , сек	B, К	τ , сек	B, К	τ , сек
6750	14	6700	14	6650	14	6600	14
6950	14	6900	14	6850	14	6800	14
7150	14	7100	14	7050	14	7000	14
Нет изменений		Изменился свет		Начала рассыпаться		Рассыпалась	

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытание готовых термодатчиков в течение длительного времени (более 3 лет) при различных температурах ($T = -60 \div 100$ °C) показало, достаточную надежность герметизации и омических контактов, а также стабильность параметров изготовленных термодатчиков.

Экспериментально установлено, что при диффузии Ni в Si образуются два акцепторных уровня с энергиями $E_v + 0.2$ эВ и $E_c - 0.4$ эВ. Максимальная концентрация электроактивных атомов составляет $4 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Установлены оптимальные режимы низкотемпературного легирования Ni в Si для формирования термодатчиков с максимальной чувствительностью и стабильностью характеристик. Показано, что проведение термического отжига образцов Si легированных Ni приводит к образованию электронейтральных комплексов NiO_x и повышению стабильности характеристик термодатчиков.

Проведение разработанного в данной работе нового низкотемпературного способа легирования никеля позволяет получать нанокластеры атомов никеля в легированном объеме с эффектом самоорганизации примесных кластеров. На основе проведенных исследований впервые разработаны и изготовлены термодатчики на основе кремния с нанокластерами никеля.

Investigation of Temperature Sensors Based on Si <P, Ni>

S.S. Nasriddinov

Tashkent State Technical University, 2, University Str., 1000095 Tashkent, Uzbekistan

The paper presents the investigation results of the characteristics of a new type of temperature sensor based on silicon nanoclusters of nickel atoms in extreme conditions. It is shown that such sensors have high sensitivity and speed; they can successfully operate at elevated radiation and vibration.

Keywords: Thermal sensitivity, Speed, Nanostructure, Nanoclusters, Microprobe analysis.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Kasayuki, F Katsuchisa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **3**, 521 (1964).
2. Y. Tokumaru, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, 542 (1963).
3. М.К. Бахадырханов, К.С. Аюпов, *Известия высших учебных заведений «Физика» Россия* № 12, 170 (2008) (M.K. Bahadyrhanov, K.S. Ayupov, *Proceedings of higher educational institutions "Physics" Russia* No 12, 170 (2008)).
4. Л.П. Павлов, *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* (М.: Высшая школа: 1987) (L.P. Pavlov, *Measurement methods of semiconductor materials* (M.: High School: 1987)).
5. Г.Г. Раннев, *Методы и средства измерений* (М.: Издательский центр «Академия»: 2003) (G.G. Rannev, *Methods and means of measurement* (M.: The edition-sumer center "Academy": 2003)).
6. К.С. Аюпов, С. Исамов, Б.Э. Эгамбердиев, С.С. Насриддинов, *VII Международная конференция Кремний 2010*, 187 (Нижний новгород: 2010) (K.S. Ayupov, S. Isamov, B.E. Egamberdiyev, S.S. Nasriddinov, *VII Mezhdunarodnaya konferentsiya Kremniy 2010*, 187 (Nizhniy Novgorod: 2010)).
7. И.Л. Суздаев, *Физика-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (Москва: Либроком: 2005) (I.L. Suzdalev, *Fiziko-khimiya nanoklastеров, nanostruktur i nanomaterialov* (Moskva: Librokom: 2005)).
8. М.К. Бахадырханов, С.А. Валиев, С.С. Насриддинов, *Электронная обработка материалов*, 6, 111 (Кишинев: Штиинца: 2009) (M.K. Bakhadyrkhanov, S.A. Aliyev, S.S. Nasriddinov, *Elektronnaya obrabotka materialov*, 6, 111 (Kishinev: Shtiintsa: 2009)).