

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 535. 375: 537. 226

ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO₂

Б. П. Коман

Львівський національний університет імені І.Франка, факультет електроніки, 79005, м. Львів,
вул. Драгоманова, 50; e-mail: sonce_28@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO₂

Б. П. Коман

Анотація. На основі базових рівнянь нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні для твердотілих структур Si-SiO₂ розраховані енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO₂: міжфазова енергія – γ_m , та міжфазовий натяг – σ_m . Досліджено вплив температури та X – випромінювання на поведінку цих параметрів. З'ясовано, що у діапазоні поглинутих доз X-опромінювання ($8 \cdot 10^1 - 10^2$ Гр) відбувається перехід структури у рівноважний стан, що характеризується мінімумом міжфазової енергії. Встановлена кореляція між рівнем механічних напружень в структурі та міжфазовим натягом на межі Si/SiO₂.

Ключові слова: міжфазова, кремній–діоксид кремнію, енергетичні параметри, границя розділу, поверхнева енергія

FEATURES INTERFACIAL INTERACTION IN Si-SiO₂ STRUCTURES

B. P. Koman

Abstract. Based on the basic equations of nonequilibrium thermodynamics and physics of surfaces for solid-state structures of Si-SiO₂ the mathematical model of interfacial interactions on the border of Si/SiO₂, which allows to calculate the energy parameters: interfacial energy and tension. The influence of temperature and X-rays on the behavior of these parameters. Established that absorbed doses in the range defined by X-irradiation ($8 \cdot 10^1 - 10^2$ Gray) is a transition structure in a equilibrium state, characterized by a minimum interfacial energy. The correlation between the level of mechanical stresses in the structure and interfacial tension at the Si / SiO₂ are investigations.

Keywords: interphase, silicon, silicon dioxide, energy settings, the interface, surface energy

ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРАХ Si-SiO₂

Б. П. Коман

Аннотация. На основании базовых уравнений неравновесной термодинамики и физики поверхности для твердотельных структур Si-SiO₂ рассчитаны энергетические параметры межфазового взаимодействия на границе Si/SiO₂: межфазовую энергию – γ_m , и межфазовое натяжение – σ_m . Исследовано влияние температуры и X-облучения на поведение этих параметров. Установлено, что в диапазоне поглощенных доз X-облучения ($8 \cdot 10^1$ – 10^2 Гр) происходит переход структуры в равновесное состояние, характеризующееся минимумом межфазной энергии. Установлена корреляция между уровнем механических напряжений в структуре и межфазным натяжением на границе Si/SiO₂.

Ключевые слова: межфазовая, кремний–диоксид кремния, энергетические параметры, граница раздела, поверхностная энергия

Вступ

Поверхневі енергетичні параметри твердих тіл є важливими характеристиками, що кількісно визначають адгезійні та реакційно-хімічні властивості їхніх поверхонь. Найбільш важливим параметром у цьому плані є поверхнева енергія (ПЕ), що по своїй сутності є надлишковою енергією приповерхневого шару твердого тіла внаслідок обриву зв'язків поверхневих атомів. Цей параметр є особливо важливим для сучасних нанотехнологій, оскільки він визначає межу дроблення кристалу кристалу певного типу та термодинамічну стабільність сформованих наноструктур.

Відомо, що існують кореляційні залежності між ПЕ та деякими фізико-хімічними параметрами твердих тіл. Зокрема виявлена кореляція вільної ПЕ з молярною теплотою випаровування та сублімації, температурою та теплотою плавлення, роботою виходу електронів, молярним об'ємом розплаву та описуються певними інтерполяційними рівняннями [1-3]. В напівпровідниках певні кореляційні залежності спостерігаються для мікротвердості, температури плавлення, енергії атомізації та ін. [4-6]. На даний час досягнуті певні успіхи в оцінці ПЕ деяких типів кристалів, однак, відсутня методика, яка дозволяла б з єдиних позицій та достатньо точно оцінювати даний параметр для широкого кола об'єктів.

В практичному аспекті важливим є можливість ціленаправленої зміни ПЕ твердих тіл. В технології мікроелектроніки зміну ПЕ вільної поверхні кристалу здійснюють за допомогою

зовнішніх впливів, наприклад електричного поля або обробки іонізаційним чи лазерним випромінюванням [7, 8]. Найбільш ефективними, щодо індукованих змін поверхневих параметрів, зарекомендували себе лазерні технології для низки склоподібних напівпровідників та сенсibilізованих полімерних систем, в яких структурні зміни відбуваються безпосередньо шляхом перемикання зв'язків [8-11].

Більш складна ситуація є для структур, що володіють міжфазовими межами. Зокрема, типова технологічно сформована структура кремній-діоксид кремнію Si-SiO₂ є термодинамічно нерівноважною системою, для якої характерним є наявність розвинутої межі розділу Si/SiO₂. Внаслідок фізико-хімічної, термодинамічної та механічної несумісності контактуючих фаз між ними виникає складна міжфазова взаємодія, розуміння фізичної природи якої відкриває перспективи ефективної ціленаправленої зміни їхніх властивостей.

Сьогодні досягнуто значних успіхів у розумінні фізико-хімічних аспектів та рівноважної термодинаміки електронно-діркових процесів на границях “ напівпровідник-напівпровідник ” та “ напівпровідник – діелектрик ”. Але при створенні наноструктур важливе значення мають енергетичні параметри міжфазової взаємодії, що кількісно визначають характер такої взаємодії, зокрема енергія міжфазової взаємодії γ_m та міжфазовий натяг σ_m . Однак описаний вище підхід для гетерофазних границь, що базується лише на основі рівноважної термо-

динаміки, тим не менше, не дає змоги оцінити ці параметри.

Активне вивчення процесів змочування та розтікання рідин (розплавів) на поверхні твердого тіла на початку минулого століття стимулювало дослідження міжфазової взаємодії в системах “тверда фаза – рідка фаза” та “рідка фаза–пара (газ)”. Результатом стало відоме рівняння Юнга [12], яке зв’язує міжфазові тензорпараметри для систем “рідина– тверде тіло” та “рідина – газ” і яке не втратило актуальності на даний час. Однак міжфазова взаємодія в системі “тверда фаза (1) – тверда фаза(2)” на сьогодні практично не досліджена, існують лише деякі емпіричні співвідношення, які мають обмежене застосування [12]. Тому окреслена проблема вимагає комплексного підходу у вивченні взаємодії двох фаз з використанням аналізу фізико-хімічної, термодинамічної та механічної сумісності взаємодіючих фаз.

Слід зазначити, що для мікроелектронних структур Si–SiO₂ енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO₂ є дуже важливими у практичному використанні, оскільки саме вони визначають степінь адгезійних зв’язків. Формуючись в нерівноважних умовах, така міжфазова границя є джерелом внутрішніх механічних напружень, областю локалізації зарядів та точкових дефектів, що загалом приводить до нестабільності електричних параметрів приладної структури. Однак не зважаючи на важливість цієї проблеми, для структур Si–SiO₂ на даний час відсутні адекватні моделі такої взаємодії та числові значення енергетичних параметрів.

Метою даної роботи є створення моделі міжфазової взаємодії для розрахунку енергетичних параметрів на границі Si/SiO₂: міжфазової енергії – γ_m , міжфазового натягу – σ_m , дослідження їхньої поведінки під впливом зовнішніх факторів з перспективою прогнозованої зміни цих параметрів для формування термодинамічно стабільних структур.

1. Розрахунок міжфазових енергетичних параметрів

Особливостями досліджуваної структури з позицій міжфазової взаємодії є наступні фактори: 1) міжфазова межа формується між двома матеріалами діелектричної природи, тому

електрична компонента міжфазової енергії матиме, в основному дипольний характер; 2) електричний заряд в межах границі розділу Si/SiO₂, на відміну від структур Si–me, є просторово розподіленим по товщині сформованого шару за складним законом з одночасною його локалізацією великої густини в шарі SiO₂ безпосередньо біля міжфазової границі. Така зарядова ситуація може суттєво змінюватися під дією радіаційного чи електропольового впливу; 3) міжфазова взаємодія в структурі Si–SiO₂ реалізується між двома матеріалами різного структурного упорядкування (кристал – аморфне середовище).

Для системи “діелектрик – напівпровідник” використано макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла. Зокрема розглянемо систему рівнянь та граничних умов для опису змін енергетичних параметрів (σ_{ij}, γ) , які характеризують термодинамічний стан системи контактуючих тіл [15,16]. Тоді співвідношення для термодинамічної моделі поверхневого шару в області металу ($x>0$) (квазістатична ситуація) можуть бути представлені в декартових координатах x, y, z (x – перпендикулярна до поверхні розділу) у вигляді:

$$\text{Div}\hat{\sigma} + \rho \cdot \omega \cdot \vec{E} = 0, \quad \Delta\varphi = \rho \cdot C_\varphi \cdot \varphi / \varepsilon_0, \quad (1)$$

$$\varphi = -\Phi_0; \quad \varphi + \psi = const; \quad \sigma_x = -\frac{\varepsilon_0}{2} \cdot \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \right)^2 \text{ при } x = 0. \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\left(K - \frac{2}{3}G \right) e - \alpha_t K \cdot \Delta T - K(\beta\varphi + \beta_c c) \right) \delta_{ij} + 2Ge_{ij}, \quad (3)$$

$$\omega_v = \rho\omega = \rho C_\varphi (\varphi - \gamma_t \cdot \Delta T) + \beta K e - \rho \eta_c c. \quad (4)$$

$$\mu_c = d_c c + d_t \cdot \Delta T + \beta_c K \frac{e}{\rho} - \eta_c \varphi, \quad \Delta T = T - T_0, \quad (5)$$

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad \gamma = \gamma_e + \xi \gamma_d, \quad (6)$$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_e + \xi \gamma_d)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho \cdot C_\varphi}{\varepsilon_0}}, \quad (7)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ (для } x = h) \text{ (} p = 100 \text{ кПа – атмосферний тиск).} \quad (8)$$

Тут γ , σ_h – поверхнева енергія (ПЕ) і поверхневий натяг у випадку контактування напівпровідника з інертним газовим середовищем

$$\text{(повітря), тиск в якому } p = 100 \text{ кПа; } \gamma_e = \int_0^h w_e dx$$

– електрична складова поверхневої енергії γ ;

$$\gamma_d = \int_0^h w_d dx \text{ – механічна складова ПЕ;}$$

$$w_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 \text{ і } w_d = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4\nu\sigma_y)}{2E} + \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E} -$$

густини електричної та механічної складових ПЕ; h – ефективна товщина поверхневого шару; σ_{ij} , e_{ij} – компоненти тензорів механічних напружень σ і деформацій e ($i, j = 1, 2, 3$); $\sigma_{11} = \sigma_{xx}$, $\sigma_{22} = \sigma_{yy}$; μ_c , c – хімічний потенціал і концентрація домішки; δ_{ij} – символи Кронекера; e – перший інваріант тензора деформацій; ρ – питома густина матеріалу; ω_v , ω – об'ємна і масова густини електричного заряду відповідно; $\varphi = \Phi - \Phi_0$ – відхилення модифікованого електричного потенціалу Φ електричних зарядів від його рівноважного значення Φ_0 в об'ємі тіла на відстані $x > 30$ нм від поверхні ($\Phi = M_e/z_e$, M_e – хімічний потенціал електрона провідності металу; z_e – електричний заряд одиниці маси електронів провідності ($[M_e] = \text{Дж/кг}$, $[z_e] = \text{Кл/кг}$, $[\Phi] = \text{В}$)); Ψ – скалярний потенціал напруженості електричного поля ($[\Psi] = \text{В}$); $\psi = \Psi - \Psi_0$ – відхилення потенціалу Ψ від його рівноважного значення Ψ_0 ; $\vec{E} = \nabla \Psi = \text{grad} \Psi$ – напруженість електричного поля; $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м – електрична постійна; $\Delta T = T - T_0$ – зміна температури; K , G – модулі об'ємного стиску і зсуву; E , ν – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона; C_φ – питома електроємність; k – величина, обернена до відстані, на якій об'ємний заряд у поверхневому шарі змінюється в e раз; β – електрострикційний коефіцієнт об'ємного розширення; ζ – коефіцієнт (безрозмірний), який характеризує зміну поверхневої енергії γ при зміні її механічної складової γ_d , якщо при цьому електрична складова γ_e залишається незмінною

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \gamma_d} \Big|_{\gamma_e = \text{const}} = \xi \right); \alpha_p, \beta_c, \gamma_p, \eta_c, d_c, d_t \text{ – фізичні ха-}$$

рактеристики матеріалу (напівпровідника які входять в рівняння стану (4), (5) і у (6)).

Для більш адекватної відповідності моделі (1)–(8) сучасним фізичним уявленням, необхідно врахувати зміщення Z_b подвійного електричного шару по відношенню до границі твердого тіла (напівпровідника). З цією метою використаємо відому формулу [14]:

$$Z_b = \frac{3}{4k_F} \left(\frac{\pi}{2} + \left(\frac{5E_V}{3E_F} - 1 \right) \times \right. \quad (9)$$

$$\left. \times \arcsin \sqrt{\frac{3E_F}{3E_F + 5E_V} - \sqrt{\frac{5E_V}{3E_F}}} \right),$$

E_F – енергія Фермі; E_V – робота виходу електрона провідності k_F – хвильовий вектор Фермі.

Якщо в рівняннях (6) – (8) (при врахуванні (1)–(5), (9)) задати γ , σ_h (поверхневі енергію і натяг), то отримаємо систему 4-х рівнянь імітаційного моделювання для визначення фізичних ξ , k , β і геометричної характеристики h поверхневого шару для напівпровідника, який знаходиться в інертному газовому середовищі (повітрі) при тиску $p = 100$ кПа. Використовуючи значення k , знаходимо C_φ і Φ_0 за допомогою співвідношень (7), (9):

$$C_\varphi = \frac{\varepsilon_0 \cdot k^2}{\rho}, \quad \Phi_0 = \frac{q_0 W_e}{2\varepsilon_0 k^2} \cdot (2 - \exp(-kZ_b)) \quad (10)$$

де W_e – об'ємна густина електронів провідності далеко від поверхні (на відстані більше 30 нм) ($[W_e] = 1/\text{м}^3$).

Значення поверхневого натягу σ_h визначають з експериментальних досліджень [14], а поверхневої енергії γ – експериментально та теоретично. Серед теоретичних робіт слід відзначити вибіркові результати, отримані для низки металів з використанням методу функціоналу густини [17,18]. Добру узгодженість з експериментом дає емпірична формула для γ в [19]:

$$\gamma = a_R \cdot \frac{E_V}{R^2} - a_C, \quad (11)$$

где R – атомний радіус; a_R , a_C – емпіричні константи ($a_R = 7128$; $a_C = 110$ Дж/м²). Зокрема,

Si: $\gamma = 1,623$ Дж/м²; $R = 0,1358$ нм; $E_V = 4,8$ эВ;

Ge: $\gamma = 1,398$ Дж/м²; $R = 0,1415$ нм; $E_V = 4,76$ эВ. (12)

Підставляючи (12) в (11), отримуємо:

$$\text{метали: } a_R=0,2755; a_C=14,11 \text{ Дж/м}^2. \quad (13)$$

$$\text{напівпровідники: } a_R=-0,01334; \quad (14)$$

$$a_C=-2,1778 \text{ Дж/м}^2.$$

Поверхневий натяг σ_h і поверхню енергію γ зв'язує співвідношення Херінга [20]:

$$\sigma_h = K_R \left(\gamma + \Xi \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Xi} \right)_T \right). \quad (15)$$

Тут у співвідношенні (15) введено K_R – множник для узгодження розмірностей ($[K_R] = \frac{N \cdot m^2}{m \cdot J}$), оскільки $[\sigma_h] = \frac{N}{m}$; $[\gamma] = \frac{J}{m^2}$; Ξ – площа поверхні тіла, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Xi} \right)_T$ – характеризує зміну

поверхневої енергії у процесі деформації поверхневого шару при постійній температурі T .

Виходячи з моделі, в якій міжфазовий шар складається з двох частин, міжфазову енергію γ_m і міжфазовий натяг σ_m на границі розділу “підкладка (напівпровідник) – діелектрик” визначимо за допомогою співвідношень [13]:

$$\sigma_m = \int_{-H}^H \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad (16)$$

$$\gamma_m = \gamma_e + \xi_m \gamma_d, \quad \gamma_e = \int_{-H}^H w_e dx; \quad \gamma_d = \int_{-H}^H w_d dx. \quad (17)$$

Здесь ξ_m – фізична характеристика міжфазового шару (безрозмірна)

$\left(\frac{\partial \gamma_m}{\partial \gamma_d} \Big|_{\gamma_e=const} = \xi_m \right)$; $2H$ – його ефективна товщина; γ_e, γ_d – електрична і механічна складові міжфазової енергії γ_m аналогічно як в (6).

Умову рівноваги міжфазового шару запишемо, по аналогії до умови рівноваги поверхневого шару, у вигляді:

$$\frac{\partial \gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi_m \gamma_d)}{\partial k} = 0. \quad (18)$$

Сформулюємо граничні умови для межі розділу середовищ “напівпровідник – діелектрик” (при $x = 0$), що відповідають подвійному електричному шару, утвореному зі сторони на-

півпровідника вільними електронами провідності, а зі сторони діелектрика – зв’язаними електричними зарядами :

$$\varphi_+ = -\Phi_0; \quad z_- = -Z_e; \quad j_x^+ = j_x^-; \quad \sigma_y^+ = \sigma_y^-; \quad \sigma_x^+ = \sigma_x^-;$$

$$\Psi^+ = \Psi^-; \quad \vec{u}^+ = \vec{u}^-; \quad E_r^+ = E_r^-; \quad D_x^+ - D_x^- = \Omega, \quad (19)$$

де $\sigma_x^\pm, \sigma_y^\pm = \sigma_z^\pm$ – механічні напруження по нормалях до поверхні розділу середовищ, відповідно; \vec{u}^\pm – переміщення; E_r^\pm – дотична складова напруженості електричного поля; D_x^\pm, P_x^\pm – складові векторів індукції електричного поля і поляризації, які направлені по нормалі (по осі x) до границі розділу середовищ ($x=0$); Ω – густина поверхневих (надлишкових, некомпенсованих) зарядів (створених вільними електронами).

2. Числові значення міжфазових енергетичних параметрів та їхня поведінка під впливом зовнішніх факторів. Експериментальні дослідження.

Для числових розрахунків енергетичних параметрів міжфазової взаємодії використано наступні значення фізичних параметрів вихідних матеріалів (модуля Юнга E , коефіцієнта Пуассона ν , поверхневих натягу σ_h та енергії γ , концентрації вільних електронів або частинок зв’язаних зарядів q), [21]:

$$E_- = 138 \text{ ГПа}; \quad \nu_- = 0,27; \quad q_- = 5,0 \cdot 10^{28} \text{ 1/м}^3;$$

$$\sigma_{h-} = 1,829 \text{ Н/м}; \quad \gamma_- = 1,623 \text{ Дж/м}^2 \text{ (Si)};$$

$$E_- = 78 \text{ ГПа}; \quad \nu_- = 0,17; \quad q_- = 15 \cdot 10^{28} \text{ 1/м}^3;$$

$$\sigma_{h-} = 1,367 \text{ Н/м}; \quad \gamma_- = 1,267 \text{ Дж/м}^2 \text{ (SiO}_2\text{)}.$$

В результаті розрахунків для нормальних умов отримано значення шуканих параметрів: $\gamma_m = 4,56 \text{ Дж/м}^2$ та $\sigma_m = 5,0 \text{ Н/м}$.

Відтак, числові величини енергетичних параметрів міжфазової взаємодії у досліджуваній структурі (Si–SiO₂) суттєво перевищують аналогічні у структурах “Si–метал (Cu, Al, Au, Cr)” (γ_m : 0,27; 0,8; 0,12; 0,31 Дж/м² та σ_m : 0,61; 0,10; 0,37; 0,75 Н/м [13]), що зумовлено більшим вкладом у них електричної складової поверхневої енергії взаємодіючих фаз. Близькі значення цих параметрів до приведених “металевих” є і в “альтернатив-

ній” структурі – “Cu-SiO₂”, $\gamma_m = 0,1$ Дж/м² та $\sigma_m = 0,11$ Н/м. Отож, при створенні структур на базі діелектричних (напівпровідникових) матеріалів наявність металу в якості контактуючої шару різко знижує потужність подвійного електричного приповерхневого шару.

Змінюючи вклад механічної складової у поверхневу енергію взаємодіючих фаз, можна керувати енергетичними параметрами міжфазової взаємодії. Останнє можна реалізувати, використовуючи температурну залежність модуля Юнга взаємодіючих фаз [21]. Це дозволяє побудувати температурну залежність енергетичних параметрів $\gamma_m, \sigma_m(T)$ (рис. 1).

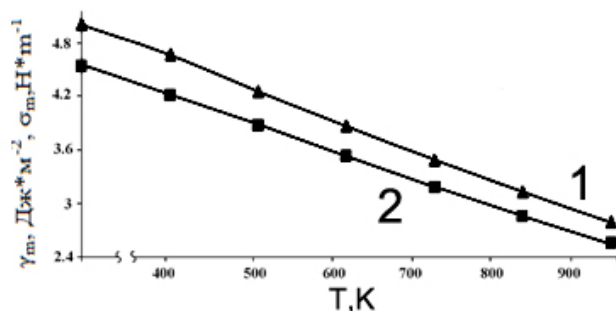


Рис. 1. Температурна залежність енергії міжфазової взаємодії (1) та міжфазового натягу (2) в структурі Si-SiO₂.

Видно, що досліджувані параметри зменшуються зі зростанням температури практично за лінійним законом, причому ця зміна у використовуваному інтервалі температур сягає близько 50%.

Ефективним способом зміни структури міжфазової межі є, як відомо, радіаційне опромінення. У праці [22] виявлені селективні радіаційно-індуковані зміни параметрів МОН-транзисторів, зумовлені особливостями міжфазової взаємодії в Si-SiO₂ при X-опроміненні в певних температурних областях. Останнє свідчить про селективну зміну міжфазової взаємодії за рахунок зміни електричної складової міжфазової енергії. Тому важливим аспектом проблеми є дослідження впливу радіаційного випромінювання на поведінку міжфазових енергетичних параметрів.

Використовувані в роботі шари діоксиду кремнію формували методом комбінованого

окислення пластин кремнію в атмосферах сухого та вологого кисню при температурі 1150°C. В якості підкладок використовували стандартні пластини монокристалічного кремнію діаметром 102 мм та товщиною 380 мкм марок КЭФ – 7,5 (111) та КДБ – 10 (100).

Тестові ІЧ-спектри пропускання отриманих структур p-Si-SiO₂, демонстрували всі характерні смуги поглинання, притаманні об'єктам такого типу [24,25]. Зокрема смуги близько 1080 (основна смуга) та 800 см⁻¹, які зв'язані з валентними коливаннями та коливаннями кільцевої структури SiO₄ – тетраедра в аморфному SiO₂, смуга при 3600 см⁻¹, що зумовлена наявністю силанових груп з водневим зв'язком на поверхні та об'ємі шару та смуга поглинання біля 2360 см⁻¹, внаслідок наявності гідратованих груп типу Si-H [26].

Для оцінки радіаційно-індукованих змін поверхневої енергії Si використані експериментальні дозові залежності мікротвердості після X-опромінення при глибині вдавлювання індентора, рівній товщині шару SiO₂ (досягнення міжфазової границі). Останній параметр оцінювався стандартно за величиною мікротвердості. Для розрахунку змін ПЕ під дією опромінення використовувався взаємозв'язок між цим параметром та мікротвердістю [23].

На рис. 2 приведені розраховані дозові залежності енергії міжфазової взаємодії та міжфазового натягу після X-опромінення. Як видно, така залежність володіє складним характером зі збільшенням поглинутої дози опромінення та свідчить про значні структурні зміни міжфазової межі у процесі опромінення.

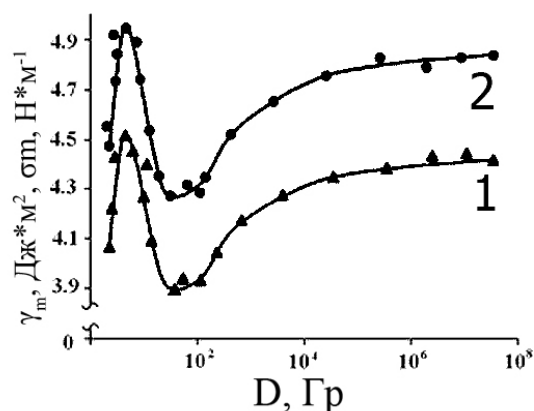


Рис. 2. Залежність енергії міжфазової взаємодії (1) та міжфазового натягу (2) в структурі Si-SiO₂ від поглинутої дози X-опромінення.

Для радіаційно-індукованих змін міжфазових енергетичних параметрів можна виділити три характерні стадії їхньої зміни. На першій, у дуже вузькому діапазоні доз, γ_m та σ_m стрімко зростають. Для наступної, другої стадії, характерним є їхнє різке зменшення з досягненням насичення упродовж короткого діапазону ($10^1 - 8 \cdot 10^1$) Гр поглинутої дози.

На третій стадії характерним є стрімке наростання досліджуваних параметрів та вихід на насичення аж до максимальної дози опромінення.

В цьому аспекті доцільно прослідкувати взаємозв'язок характерного параметру, який визначає адгезійні властивості взаємодіючих компонент (наприклад рівень механічних напружень) зі зміною характерного енергетичного параметру – міжфазового натягу. Враховуючи специфіку межі розділу та зарядову ситуацію в її околі найбільш ефективно такі зміни реалізувати під дією іонізуючого випромінювання.

Досліджувалися залежності рівня механічних напружень від поглинутої дози X -опромінення в структурах Si-SiO₂ з різною товщиною окислу. Використовувалися кремнієві пластини товщиною 360 мкм, окислені комбінованим окисленням з товщиною оксидного шару 1,2 та 2,1 мкм. Механічні напруження у структурах визначалися по зміщенню інтерференційних максимумів (111) на дифрактограмах від кремнієвої підкладки. Результати, усереднені по не менше семи вимірюваннях, приведені на рис. 3.

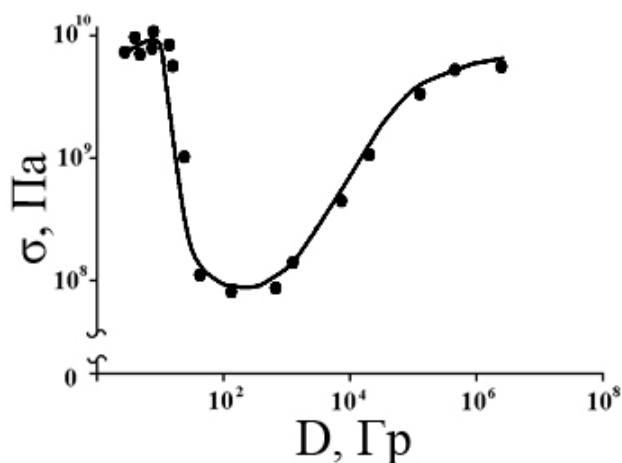


Рис. 3. Залежність рівня механічних напружень в структурах Si-SiO₂ від поглинутої дози X - опромінення.

Вихідні структури володіють значними напруженнями, що сягають значення близько 10⁹ Па. Очевидно на самій міжфазовій границі ці значення досягають і більшої величини, оскільки використана X -методика дає усереднене по товщині напруження.

Як видно з рис.3, X -опромінення супроводжується частковою релаксацією напружень, однак цей процес має накопичувальний характер, а сам характер зміни рівня напружень з дозою опромінення далекий від монотонної поведінки. Останнє свідчить про складні процеси трансформації під дією опромінення міжфазової межі розділу, дефектно-домішкової системи та структурної сітки SiO₂. Зокрема, на першому етапі в інтервалі невеликих доз рівень напружень в межах похибки вимірювань залишається без змін, однак навіть при таких дозах в структурі проходить інтенсивне радіаційно-індуковане дефектоутворення. На другій стадії проходить стрімка релаксація напружень (майже на порядок) до мінімальних значень. Наступний етап збільшення поглинутої дози опромінення приводить до зростання напруження та переходом його до насичення. Останні значення дещо менші від рівня напружень вихідної структури.

Отож дія X -опромінення супроводжується складним характером релаксації напружень в Si-SiO₂, які в загальному випадку повторюють приведений вище хід енергетичних параметрів міжфазової взаємодії (рис. 2). Останнє свідчить про взаємну кореляцію процесів міжфазової взаємодії та механізмів формування напружень на межі Si/SiO₂.

Приведені результати дозволяють зробити також важливі висновки про термодинамічну стабільність досліджуваних структур. Зокрема в межах певних доз X -опромінення реалізується перехід структури Si-SiO₂ у рівноважний стан, що характеризується мінімумом міжфазової енергії. Загалом така поведінка міжфазових енергетичних параметрів з ростом дози опромінення є результатом складних механізмів дисипації енергії в Si-SiO₂, що описуються, імовірно, законами нерівноважної термодинаміки.

Висновки

1. Для твердотілих структур Si-SiO₂ на основі моделі, що включає базові рівняння нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні вперше розраховані енергетичні параметри

міжфазової взаємодії на границі Si/SiO₂: міжфазова енергія – γ_m та міжфазовий натяг – σ_m .

2. Міжфазова межа Si/SiO₂ володіє відносно великими, щодо аналогічних границь в структурах “метал(Cu,Al,Au,Cr) – Si”, значеннями параметрів енергетичної міжфазової взаємодії: $\gamma_m=4,56$ Дж/м² та $\sigma_m=5,0$ Н/м, що зумовлено збільшенням в них вкладу електричної складової поверхневої енергії взаємодіючих фаз.

3. Для досліджуваних структур наявним є інтервал поглинутих доз X-опромінення ($8 \cdot 10^1$ – 10^2 Гр), в межах якого енергія міжфазової взаємодії та міжфазовий натяг приймають мінімальні значення. З'ясовано, що в межах встановлених доз X-опромінення реалізується перехід структури у більш рівноважний стан, відносно вихідного, що характеризується мінімумом міжфазової енергії.

4. Встановлена кореляція між рівнем механічних напружень та міжфазовим натягом на межі Si/SiO₂.

5. Аналіз поведінки енергетичних та адгезійних параметрів можна використовувати для прогнозування результатів міжфазової взаємодії з метою вибору контактуючих пар для термодинамічно стабільних структур, що володіють з наперед визначеними значеннями енергетичних параметрів міжфазової взаємодії та механічних напружень.

Список використаної літератури

- [1]. V. N. Eremenko, P. S. Martsenyuk. Svobodnaya poverhnostnaya energiya i ee korelyatsiya s drugimi svoystvami // V sb. Kapilyarnyye i adgezionnyie svoystva. – K. : Naukova dumka. – 1987. – P. 3-16 (*in Russian*).
- [2]. V. K. Semenchenko. Poverhnostnyie yavleniya v metallah i splavah. – M. : Gostehteorizdat, 1957. – 491 p. (*in Russian*).
- [3]. L. L. Kunin. Poverhnostnyie yavleniya v metallah. – M. : Metallurgizdat, 1955. – 304 p. (*in Russian*).
- [4]. B. N. Osherin. On surface energies of A^NB^{8-N} semiconduction compounds // Phys. Status solidi (a). 1976. – Vol. 34, No.1. – pp. 181–187.
- [5]. B. F. Ormont. O svyazi mezhdru himicheskoy i mehanicheskoy prochnostyu ochen tverdyih tel. //DAN SSSR – 1956. – Vol. 106, No. 4. – pp. 687–690. (*in Russian*).
- [6]. B. F. Ormont. O zavisimosti mezhdru energeticheskimi, elektrofizicheskimi i mehanicheskimi svoystvami poluprovodnikov / B. F. Ormont // DAN SSSR. 1959. – Vol. 124, No. 1. pp. 129-133. (*in Russian*).
- [7]. V. Z. Kanchukoev, A. Z. Kashezhev, A. X. Mambetov, V. A. Sozaev. Vliyanie elektricheskogo polya na poverhnostnuyu energiyu i rabotu vyihoda elektrona tonkih plenok splavov schelochnyih metallov // Pisma v ZhTF. – 2001. – Vol. 28, No. 12. – pp. 57–61. (*in Russian*).
- [8]. E. V. Monahov. Strukturnyye i kompozitnyie perestroyki v OS – Ge – SiO₂ – Si (111) pri impulsnom lazernom obluchenii. // Mikroelektronika. – 1997. – Vol. 26, No. 1. – pp. 64–70. (*in Russian*).
- [9]. B. P. Koman, T. A. Klish. Fotoinduktirovannyye izmereniya uprugih postoyannyih plynok stekloobraznogo selenida myshyaka// Ukr. fiz. zh. – 1987. – Vol. 32, No. 3. – pp. 453-457. (*in russian*).
- [10]. B. P. Koman, Yu. A. Eliseev Strukturna model stekol sistem As-Ge-S // VIsnik LDU. – 1985. – pp. 31–35. (Seriya fizichna, No. 19) (*in Ukrainian*).
- [11]. D. M. Vinnik, B. P. Koman, I. V. Savitskiy, N. I. Yushin Vliyanie tolschinyi na fotoinduktirovannyiy sdvig kraya propusknaniya plynok As₆₀Se₄₀ // Elektronnaya tehnika. – 1987. – Ser. IM, No. 32. Sb. ref. NNOKR. – P. 63. (*in Russian*).
- [12]. V. Missol. Poverhnostnaya energiya razdela faz v metallah. Per. s polsk. – M. : Metallurgiya, 1978. – 176 p. (*in russian*).
- [13]. B. P. Koman, V. N. Yuzevich. Intrinsic mechanical stresses and thermodynamic parameters of the adhesive in the system a metal condensate - monocrystalline silicon// Fiz. Sol. St. – 2012. – Vol. 54. – No. 7. – pp. 1335–1341.
- [14]. P. M. Soprunyuk, V. M. Yuzevich. Energetichni harakteristiki poverhnevih shariv. – Lviv: FMI Im. G. Karpenka NAN Ukraini, SPOLOM. – 2005. – 292 p. (*in Ukrainian*).
- [15]. Yu. V. Naydich Kontaktnyye yavleniya v

- metallicheskikh rasplavah. – Kiev: Naukova dumka. 1972. – 196 p. (*in Russian*).
- [16]. B. D. Summ, Yu. V. Goryunov. Fiziko–himicheskie osnovyi smachivaniya i rastekaniya. – M. : Himiya, 1976. – 486 p. (*in Russian*).
- [17]. W. J. Gibbs The collected works, V. 1. Thermodynamics, New Haven, 1948, Yale Univ. Press.
- [18]. V. A. Levin. Vvedenie v kvantovuyu himiyu tverdogo tela. – M. : Himiya, 1974. – 389 p. (*in Russian*).
- [19]. B. N. Oscherin. Poverhnostnaya energiya poluprovodnikov tipa A2V4S52 i steklovanie ih rasplava // Fizika poverhnostnyih yavleniy v rasplavah. Ch. 2. Groznyiy, 1978. – pp. 22 – 26. (*in Russian*).
- [20]. Ch. Kittel. Vvedenie v fiziku tverdogo tela. – 1978. – Moskva : Nauka. – 436 p. (*in Russian*).
- [21]. Tablitsyi fizicheskikh velichin: Spravochnik (Moskva: Mir: 1972). (*in Russian*).
- [22]. B. P. Koman Temperature selectivity of radiation exposure on silicon MOSFETs. // Fiz. tehn. Semiconductors 2014 – Vol. 48. – Issue 5. – pp. 677-683.
- [23]. Yu. S. Boyarskaya. Deformirovanie kristallov pri ispytaniyah na mikrotverdost. – Kishinev: Shtintsa. – 1972. – 233p. (*in Russian*).
- [24]. V. I. Sokolov, V. V. Plotnikov, A. M. Skvortsov R. A. Haletskiy. Statsionarnoe okislenie kremniya // Izvestiya VUZov. Elektronika. – 2001. – No. 1. – pp. 17–21. (*in Russian*).
- [25]. A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio. Hydrogen–induced electronic states and vibrational modes in hydrogenated amorphous silicon nitride // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128. – No. 7. – pp. 1545-1551.
- [26]. C. R. Helms, E. H. Poindexter. The silicon–silicon dioxide systems: its microstructure and imperfections // Rep. Prog. Phys. 1994. – Vol. 57. – pp. 791-852.

Стаття надійшла до редакції 17.03.2016 р.

UDC 535. 375: 537. 226

FEATURES INTERFACIAL INTERACTION IN Si-SiO₂ STRUCTURES

B. P. Koman

Lviv Ivan Franko National University, faculty of electronics

Summary

The Si/SiO₂ boundary interphase is a source of internal mechanical stresses, localized charges and points defects. It cause the unstability of electrical parameters of Si-SiO₂ instrument structure. However, in spite of the great importance of the problem, today we do not have appropriate model of interphase interaction and numerical data of it energy parameters.

The aim is to develop the model of interphase interaction for numerical calculation of energy parameter within Si/SiO₂ boundary: interfacial energy – γ_m , interfacial tension – σ_m . To conduct the investigation of such parameters under influence of external factors to predict the changes in these parameters for formation of thermo stable structures.

Base on equations of nonequilibrium thermodynamics and surface physics of Si-SiO₂ solid-state structures the energy parameters of interphase interaction on Si-SiO₂ boundary: interfacial energy – γ_m , interfacial tension – σ_m were calculated. For the firs time those parameters were evaluated: $\gamma_m = 4,56 \text{ J/m}^2$ та $\sigma_m = 5,0 \text{ N/m}$. It was shown that energy parameters is significantly higher in investigated structure (Si-SiO₂) in compare with “Si-метали (Cu,Al,Au,Cr)” (γ_m : 0,27; 0,8; 0,12; 0,31 J/m², σ_m : 0,61; 0,10; 0,37; 0,75 N/m)

та “Cu-SiO₂” (γ_m : 0,1 Дж/м², σ_m : 0,11 Н/м). The influence of temperature and X-rays on such parameter was investigated. In the range of X-rays absorbed dose ($8 \cdot 10^1$ - 10^2 Gray) the transition in equilibrium was found. It characterized with minimum interphase energy. The correlation with mechanical tension in structure and interphase tension in Si-SiO₂ were established.

The analyses of investigated energy parameters can be used for prediction of interphase interaction in choice of thermodynamically stable contacting boundary structures with pre-defined parameters of interphase interaction and mechanical tension.

Keywords: interphase, silicon-dioxide silicon, energy parameters, boundary interphase, surface energy

УДК 535. 375: 537. 226

ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТРУКТУРАХ Si-SiO₂

Б. П. Коман

Львівський національний університет імені І.Франка, факультет електроніки, 79005,
м. Львів, вул. Драгоманова, 50; e-mail: sonce_28@ukr.net

Реферат

Міжфазова границя Si/SiO₂ є джерелом внутрішніх механічних напружень, областю локалізації зарядів та точкових дефектів, що є причиною нестабільності електричних параметрів приладної структури Si-SiO₂. Однак незважаючи на важливість цієї проблеми, для цих структур на даний час відсутні адекватні моделі міжфазової взаємодії та числові значення її енергетичних параметрів.

Метою даної роботи є створення моделі міжфазової взаємодії для розрахунку енергетичних параметрів на границі Si/SiO₂: міжфазової енергії – γ_m , міжфазового натягу – σ_m , дослідження їхньої поведінки під впливом зовнішніх факторів з перспективою прогнозованої зміни цих параметрів для формування термодинамічно стабільних структур.

На основі базових рівнянь нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні для твердотілих структур Si-SiO₂ розраховані енергетичні параметри міжфазової взаємодії на границі Si/SiO₂: міжфазову енергію – γ_m та міжфазовий натяг – σ_m . Уперше отримано значення шуканих параметрів: $\gamma_m = 4,56$ Дж/м² та $\sigma_m = 5,0$ Н/м. Встановлено, що числові величини енергетичних параметрів у досліджуваній структурі (Si-SiO₂) суттєво перевищують аналогічні у структурах “Si-метал (Cu, Al, Au, Cr)” (γ_m : 0,27; 0,08; 0,12; 0,31 Дж/м², σ_m : 0,61; 0,10; 0,37; 0,75 Н/м) та “Cu-SiO₂” ($\gamma_m = 0,1$ Дж/м², $\sigma_m = 0,11$ Н/м).

Досліджено вплив температури та X - випромінювання на поведінку цих параметрів. З’ясовано, що у діапазоні поглинутих доз X-опромінювання ($8 \cdot 10^1$ – 10^2 Гр) відбувається перехід структури у рівноважний стан, що характеризується мінімумом міжфазової енергії. Встановлена кореляція між рівнем механічних напружень в структурі та міжфазовим натягом на межі Si/SiO₂.

Аналіз поведінки досліджуваних енергетичних параметрів можна використовувати для прогнозування результатів міжфазової взаємодії з метою вибору контактуючих пар для термодинамічно стабільних структур, що володіють наперед визначеними значеннями параметрів міжфазової взаємодії та механічних напружень.

Ключові слова: міжфазова, кремній-діоксид кремнію, енергетичні параметри, границя розділу, поверхнева енергія