

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА SiGe© 2022 г. С. Ю. Шорстов^а *, П. С. Мараховский^а, Д. Я. Баринов^а, М. Г. Размахов^а^аНИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ (Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”), ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

*e-mail: Sshorstov7@gmail.com

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

В настоящей работе проведены комплексные исследования теплофизических свойств полупроводникового материала SiGe в общем интервале температур от 200 до 1200°C. Установлены температуры фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Приведены температурные зависимости теплоемкости и температурного коэффициента линейного расширения. Выполнены измерения плотности исследуемых образцов методами гидростатического взвешивания и газовой пикнометрии. Проведен сравнительный анализ полученных результатов измерения, а также показаны методические особенности проведения экспериментов.

Ключевые слова: полупроводники, мемристоры, дифференциальная сканирующая калориметрия, температурный коэффициент линейного расширения

DOI: 10.31857/S054412692205009X

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые материалы различных видов широко используются при изготовлении компонентов электроники практически во всех отраслях промышленности, в том числе и авиационной. Современные технологии проектирования и разработки авионики представляют собой создание большого количества электронных бортовых систем и приборов. Среди них стоит отметить системы бортового компьютера (FMC – Flight management computer), системы индикации на электронно-лучевых и жидко-кристаллических дисплеях, системы навигации (радио-дальномерное оборудование, автоматические радио-компасы, системы инструментальной посадки (ИЛС)), системы связи и многие другие. При этом с каждым годом оснащение летательных аппаратов требует постоянной модернизации в области увеличения быстродействия и надежности электронных систем, а также снижения их габаритных размеров [1, 2].

Подобные тенденции в области электроники способствовали широкому развитию нейроморфной инженерии и разработке различного рода электронных машин с искусственным интеллектом, приближенным к образу человеческого мозга. Так в 2014 году компанией IBM был разработан первый нейроморфный процессор – TrueNorth. В устрой-

стве реализована работа сети из миллионов искусственных нейронов, соединенных контактами для передачи сигналов – синапсами [3]. Однако использование искусственных синапсов при проектировании нейроморфных архитектур на основе КМОП (комплементарная структура металл–оксид–полупроводник) – технологии представляет собой серьезную проблему [4]. Фактически, синапсы превосходят по численности нейроны на 3–4 порядка, поэтому для создания их прототипов требуются устройства с высокой плотностью и малым энергопотреблением [5]. Более того, для интеграции их с нейронами на основе КМОП, они должны быть совместимы со стандартными процессами технологии микроэлектроники. В качестве элементов подобных систем перспективными являются устройства с резистивным переключением или мемристоры. Они представляют собой двухполюсные структуры, которые под действием электрического поля могут изменять свою проводимость с состояния с высокой проводимостью “1” на состояние с низкой проводимостью “0” и наоборот [6]. Такое поведение может быть использовано для эмуляции синаптической пластичности. Проявление таких физических процессов наблюдается в материалах с электронной и диффузионной проводимостью зарядов. К таким материалам можно отнести ненасыщен-

ные оксиды металлов и соединения полуметаллических элементов.

На сегодняшний день разработано и исследовано достаточно большое количество мемристоров на основе оксидов металлов, механизм работы которых реализуется за счет создания и контроля кислородных вакансий. Такие устройства обеспечивают не менее 10^5 циклов записи – чтения, что говорит о высокой устойчивости к циклической деградации. Однако существует проблема стабильности электрофизических свойств данных устройств, в процессе продолжительной эксплуатации. Также негативный вклад в работу мемристоров на основе оксидов металлов могут вносить самопроизвольные протекающие диффузионные процессы [7–11].

Мемристоры, изготовленные на основе халькогенидов, также находят широкое практическое применение за счет изменения сопротивления материала в зависимости от его фазового состояния. Устройства на основе данных материалов имеют высокую стабильность свойств на протяжении большого количества циклических нагревов (от 10^9 до 10^{13} циклов перезаписи). Однако плавление и кристаллизация материала в процессе продолжительной эксплуатации приводит к расслоению и изменению его элементного состава [7, 12].

Еще одним из перспективных материалов при изготовлении мемристивных структур является полупроводниковый материал SiGe. Большой вклад в развитие SiGe-технологии был внесен компанией IBM, изучавшей с начала 80-х годов возможность создания быстродействующих приборов с высокими рабочими частотами на основе сплава кремний–германий. Одной из ключевых проблем, с которой столкнулись разработчики, являлось возникновение большого количества дефектов в виде дислокаций при легировании кремния германием из-за существенного отличия атомов кремния и германия в размерах. Однако, результатом продолжительных исследований стал патент компании на процесс выращивания эпитаксиальных пленок за счет осаждения SiGe из газовой фазы, а также создание SiGe биполярного транзистора с частотой 120 ГГц.

Дальнейшее развитие SiGe-технологии способствовало тому, что на сегодняшний день сплав SiGe находит широчайшее применение в области полупроводниковой электроники при создании различных термоэлементов для быстродействующих устройств за счет стабильной работы и сохранения своих характеристик в процессе эксплуатации [13, 14].

При этом большой научный интерес этот материал представляет и в области изготовления мемристивных устройств. Известен ряд работ о исследовании возможности создания мемристив-

ных устройств, механизм работы которых основывается на движении атомов металла вдоль дислокаций в эпитаксиальных слоях SiGe. В работе [15] продемонстрирована возможность создания массива нитевидных сквозных дислокаций, сформированных в эпитаксиальном слое SiGe, которые при приложении электрического поля могут быть заполнены катионами серебра из вышележащего слоя, а также освободиться от них при изменении полярности. Такие структуры обладают высокой воспроизводимостью резистивного переключения и могут найти широкое применение в создании мемристоров. Также о наличии протяженных дефектов в пластически деформированных кристаллах SiGe указывают авторы в своей работе [16] и отмечают, что источником образования дефекта является движущееся ядро дислокации.

Для создания мемристивных устройств на основе SiGe необходимы обширные исследования и развитие фундаментальных физико-химических представлений о процессах переключения мемристоров различного типа в рамках принципов микроскопической обратимости, теории фазовых переходов и фазовых равновесий. При этом немаловажную роль играет исследование свойств материалов, используемых при моделировании и создании подобных устройств.

В данной работе проведены исследования теплофизических свойств полупроводникового материала SiGe для возможности комплексной оценки его характеристик. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при моделировании процессов создания различных полупроводниковых устройств, а также мемристивных структур.

2. МАТЕРИАЛЫ, ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В качестве объекта исследований использовался полупроводниковый материал SiGe, полученный методом искрового плазменного спекания порошков кремния и германия [17–19].

В работе проводились следующие теплофизические исследования полупроводникового материала SiGe:

- Определение температур фазовых превращений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- Определение теплоемкости методом ДСК;
- Определение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) методом дилатометрии;
- Определение плотности гидростатическим и пикнометрическим методами.

Определение температур фазовых превращений и теплоемкости реализовывалось на приборе DSC 404 F1 (NETZSCH, Германия). Экспери-

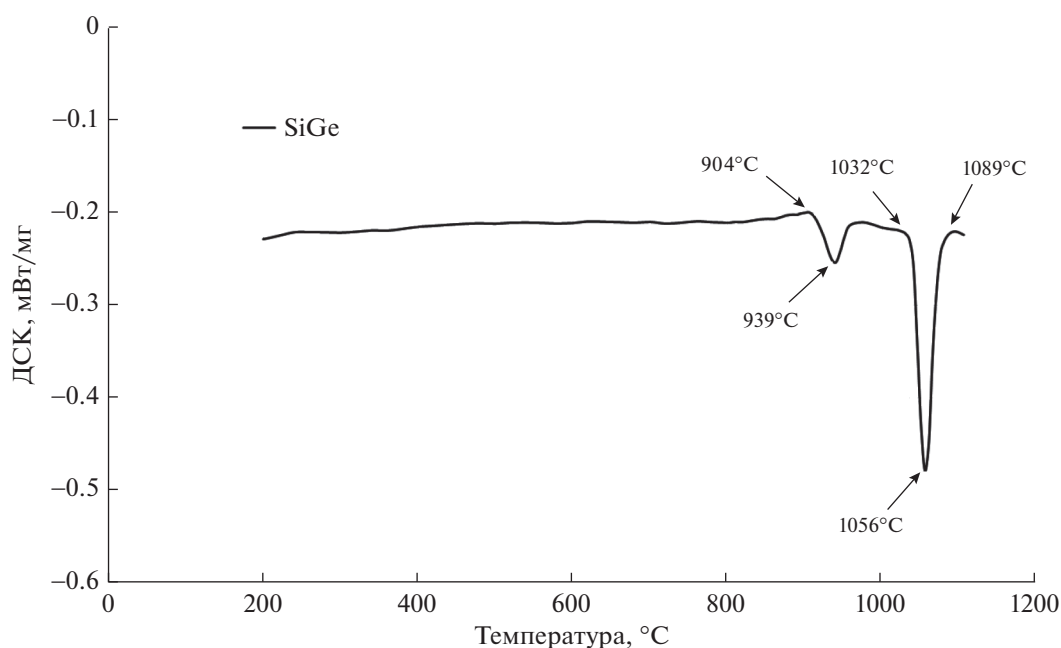


Рис. 1. ДСК анализ образцов полупроводникового материала SiGe.

мент проводились при нагреве образцов со скоростью 20 К/мин в динамической среде аргона (50 мл/мин) в диапазоне температур от 20 до 1200°C. Измерения проводились в корундовых тиглях с использованием корундового порошка для улучшения теплового контакта и предотвращения загрязнений тигля.

В качестве калибровочного образца для определения теплоемкости использовался монокристаллический оксид алюминия. Измерение проводилось в несколько этапов, для регистрации поправок на симметрию измерительной схемы и теплового потока:

- калибровочный нагрев пустых тиглей для регистрации ДСК сигнала базовой линии;
- нагрев образца и пустого тигля для регистрации ДСК сигнала исследуемого материала;
- нагрев эталонного образца сравнения и пустого тигля для регистрации ДСК сигнала эталонного материала.

Дальнейший расчет удельной теплоемкости из экспериментального сигнала ДСК определялся следующим соотношением:

$$C_{\text{обр}} = \frac{\text{ДСК}_{\text{обр}} - \text{ДСК}_{\text{баз}}}{\text{ДСК}_{\text{эт}} - \text{ДСК}_{\text{баз}}} \frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{обр}}} C_{\text{эт}}, \quad (1)$$

где $\text{ДСК}_{\text{обр}}$ – экспериментальный сигнал измерения образца, мВт/мг;

$\text{ДСК}_{\text{эт}}$ – экспериментальный сигнал измерения эталонного образца сравнения, мВт/мг;

$\text{ДСК}_{\text{баз}}$ – экспериментальный сигнал измерения

пустых тиглей (базовая линия), мВт/мг;

$m_{\text{обр}}$ – масса образца, мг;

$m_{\text{эт}}$ – масса эталонного образца сравнения, мг;

$C_{\text{эт}}$ – удельная теплоемкость эталонного образца сравнения, Дж/(мг К).

Измерения термического коэффициента линейного расширения выполнялись на горизонтальном dilatометре DIL 402 C (NETZSCH, Германия) с корундовой измерительной ячейкой. Эксперимент проводился в диапазоне температур от 20 до 1160°C со скоростью нагрева 5 К/мин в динамической среде аргона – 50 мл/мин.

Плотность материала методом гидростатического взвешивания определялась на весах GR-200 (A&D, Япония). В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода. Плотность образцов определялась из соотношения:

$$\rho = \frac{M_1 \rho_{\text{ж}} - M_2 \rho_{\text{в}}}{M_1 - M_2} \times 10^3,$$

где M_1 – масса образца в воздухе, г;

M_2 – масса образца в жидкости, г;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, г/см³.

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха, г/см³.

Для определения плотности рабочей жидкости проводились измерения плавучести стеклянного поплавка с известным объемом.

При измерении плотности материала методом газовой пикнометрии использовался пикнометр Ultrafoam 1200e (Quantachrome Instruments, США). Рабочим газом при проведении экспериментов являлся гелий.

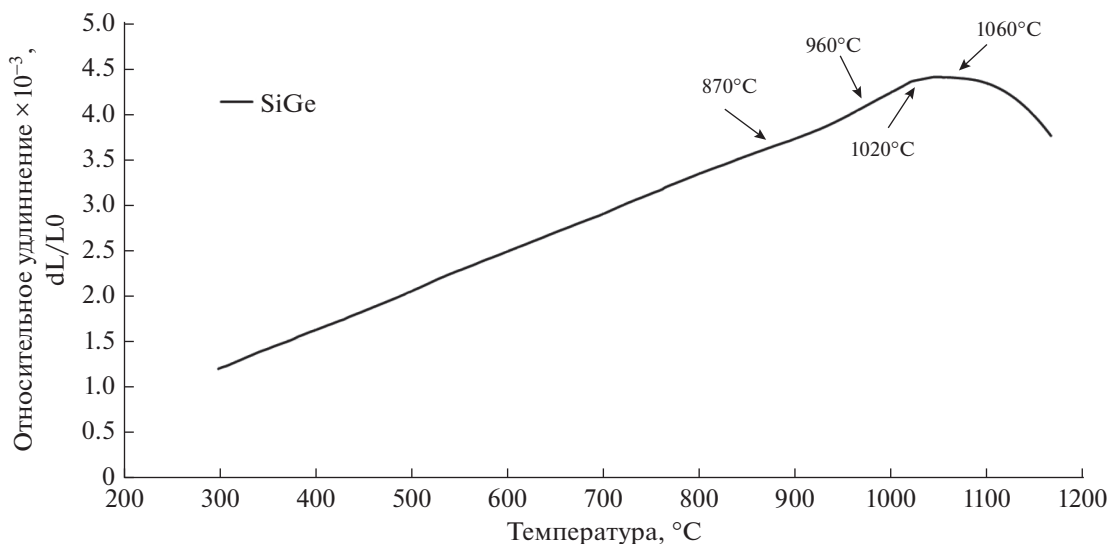


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения образца SiGe.

Определение плотности методами гидростатического взвешивания и газовой пикнометрии производилось до и после теплового воздействия на образец.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам ДСК-анализа образцов полупроводникового материала SiGe (рис. 1) установлено наличие двух эндотермических тепловых эффектов. Первый пик можно наблюдать в интервале температур от 900 до 970°C. Предположительно данный термический эффект может быть связан с плавлением германия в структуре сплава (температура плавления германия – 938.2°C). В таком случае, наличие этого процесса на кривой ДСК указывает на неоднородность твердого раствора Si(Ge) в исследуемом образце, что и приводит к частичному плавлению германия в структуре сплава.

Второй тепловой эффект, установленный на кривой ДСК в интервале температур от 1020 до

1090°C, может быть объяснен переходом материала из полупроводникового в проводниковое состояние, за счет преодоления электронами запрещенной зоны и движения из валентной зоны в зону проводимости.

По соотношению (1) была рассчитана теплоемкость образца SiGe (табл. 1). Из полученных результатов установлено, что в интервале температур от 200 до 800°C удельная теплоемкость SiGe изменяется от 0.637 до 0.734 Дж/(г К). Удельная теплоемкость полупроводникового материала Si–Ge в интервале температур от 900 до 1100 °C не определена в связи с наличием эндотермических тепловых эффектов.

Аналогичные температурные переходы регистрируются на зависимости среднего ТКЛР образцов SiGe в интервале температур от 300 до 1100°C. Изломы на зависимости относительного удлинения наблюдаются в интервалах температур от 870 до 960°C и от 1020 до 1160°C (рис. 2, 3). При этом в температурном диапазоне перехода материала из полупроводникового в проводниковое состояние наблюдается значительная усадка образца, которая продолжается до максимальной температуры проводимого эксперимента – 1160°C. Этот эффект связан с резким изменением градиента температур в объеме образца, вызванного ростом теплопроводности материала за счет перехода в проводниковое состояние или диффузионными процессами при нагреве. Для проверки данных предположений были проведены несколько циклов нагрева образца. Из анализа полученных данных установлено, что средний ТКЛР образца SiGe не претерпевает изменений в зависимости от количества термических циклов. Это исключает возможность усадки образца по причине диффузионных процессов в материале.

Таблица 1. Удельная теплоемкость полупроводникового материала SiGe

Температура, °C	Удельная теплоемкость C_p , Дж/(кг К)
200	0.637
300	0.650
400	0.653
500	0.656
600	0.670
700	0.702
800	0.734

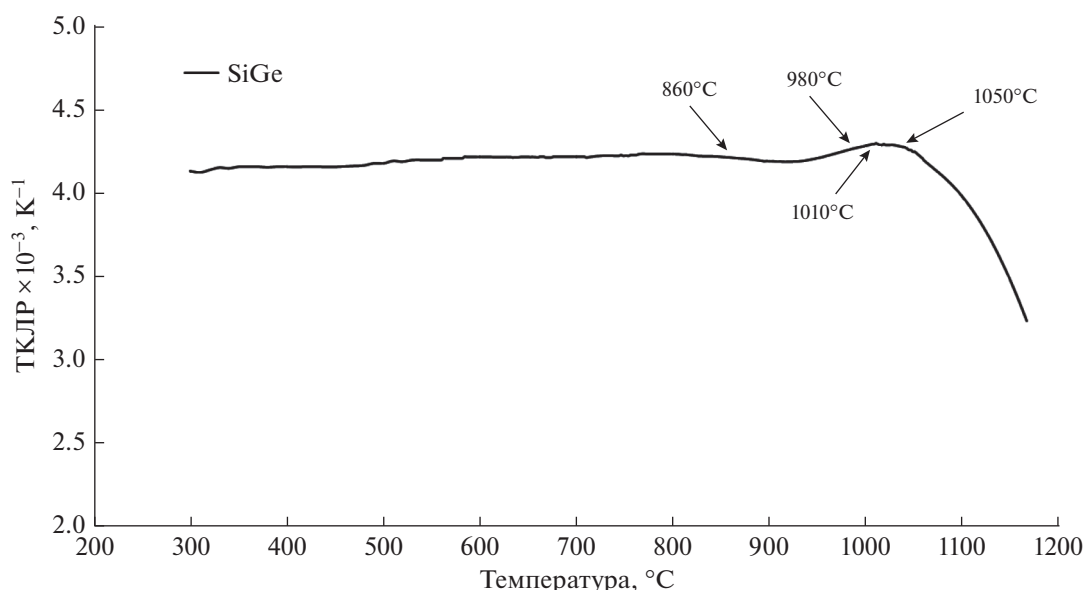


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР образца SiGe.

Из анализа результатов измерений плотности полупроводникового материала SiGe, методом гидростатического взвешивания установлено, что плотность образца до и после теплового воздействия составляет 3.02 и 3.01 г/см³ — соответственно (табл. 2). Отклонение полученных значений составляет около 0.3% и находится в пределах погрешности эксперимента. Это свидетельствует о том, что образец не претерпевает объемных изменений в процессе нагрева и подтверждает, что эффект на температурной кривой среднего ТКЛР в виде усадки имеет обратимый характер и не связан с диффузионными процессами.

Результаты измерений плотности полупроводникового материала SiGe методом газовой пикнометрии представлены в табл. 3.

Из анализа экспериментальных данных измерений плотности образца SiGe методом газовой пикнометрии установлено, что среднее значение плотности образца до и после теплового воздей-

ствия не изменяется и составляет 2.98 г/см³. При этом стоит отметить, что отклонение значений плотности, полученных методами пикнометрии и гидростатического взвешивания, составляет около 1.3%. Это может быть связано с наличием пористости в объеме образца, образованной при спекании порошков во время получения материала методом искрового плазменного спекания. При этом поры имеют слишком малый диаметр для попадания воды в пористые участки, но достаточный для заполнения их гелием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования теплофизических свойств образцов полупроводникового материала SiGe в интервале температур от 200 до 900°C.

Из ДСК-анализа, установлены несколько эндотермических эффектов в исследуемом интерва-

Таблица 2. Плотность полупроводникового материала SiGe (метод гидростатического взвешивания)

Наименование материала	Номер измерения	Плотность материала, г/см ³ (до теплового воздействия)	Среднее значение плотности материала, г/см ³ (до теплового воздействия)	Плотность материала, г/см ³ (после теплового воздействия)	Среднее значение плотности материала, г/см ³ (после теплового воздействия)
SiGe	1	3.02	3.02	3.02	3.01
	2	3.02		3.01	
	3	3.01		3.01	
	4	3.02		3.02	
	5	3.02		3.01	

Таблица 3. Плотность полупроводникового материала SiGe (метод газовой пикнометрии)

Наименование материала	Номер измерения	Плотность материала, г/см ³ (до теплового воздействия)	Среднее значение плотности материала, г/см ³ (до теплового воздействия)	Плотность материала, г/см ³ (после теплового воздействия)	Среднее значение плотности материала, г/см ³ (после теплового воздействия)
SiGe	1	2.98	2.98	2.98	2.98
	2	2.98		2.98	
	3	2.97		2.98	
	4	2.98		2.98	
	5	2.98		2.98	

ле температур. Наличие теплового эффекта в диапазоне температур 1020 до 1090°C, связанного с переходом материала в проводниковое состояние, предполагалось на начальном этапе исследований. В тоже время эндотермический эффект в диапазоне температур от 900 до 970°C не был очевиден. Установленный температурный интервал хорошо коррелирует с температурой плавления германия, что указывает на вероятный процесс его плавления в объеме образца, в связи с неоднородностью твердого раствора Si(Ge).

Аналогичные температурные диапазоны фазовых превращений были установлены и на зависимости ТКЛР образцов полупроводникового материала SiGe. При этом, на температурной кривой установлен значительный эффект в виде усадки образца в процессе перехода в проводниковое состояние. Характер данного излома связывается с резким изменением градиента температур в объеме образца, за счет повышения теплопроводности.

Из экспериментальных измерений плотности образца SiGe, установлено отклонение между результатами полученными методами газовой пикнометрии и гидростатического взвешивания (1.3%), что свидетельствует о пористой структуре материала, полученной в процессе спекания.

Из анализа результатов теплофизических исследований образцов полупроводникового материала на основе SiGe можно говорить о необходимости усовершенствования способов получения данного полупроводникового материала. Результаты экспериментальных измерений образцов SiGe, изготовленных методом искрового плазменного спекания, указывают на неоднородность получаемого твердого раствора, что приводит к частичному плавлению материала в объеме образца при нагреве и как следствие искажению ожидаемых свойств и характеристик. Помимо этого, в свойства получаемого материала вносит вклад и наличие пористости, также образованной при процессах спекания.

Полученные в данной работе свойства, могут быть использованы при проектировании и моделировании как мемристивных, так и других полупроводниковых устройств на основе SiGe. Однако, для

более полного представления о мемристивных характеристиках полупроводникового материала SiGe необходимы дополнительные обширные исследования, локального химического состава и структуры синтезированного материала, а также механизмов резистивного переключения в подобных структурах.

Работа проводилась в рамках гранта РФФИ № 19-29-03055-мк.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Климатические испытания” ФГУП “ВИАМ”.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2. “Квалификация и исследования материалов” (“Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года”) [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. № 2. С. 4–9.
2. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
3. Introducing a Brain – inspired Computer (www.research.ibm.com/articles/brain-chip.shtml) (дата обращения 14.02.2022).
4. Garbin D., Vianello E., Bichler O., Rafhay Q., Gamrat C., Ghibaudo G., Desalvo B., Perniola L. HfO₂-Based OxRAM Devices as Synapses for Convolutional Neural Networks // IEEE Trans. Electron Dev. 2015. V. 62. P. 2494–2501. <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2440102>
5. Frascaroli J., Brivio S., Lupi F., Seguini G., Boarino L., Perego M., Spiga S. Resistive Switching in High-Density Nanodevices Fabricated by Block Copolymer Self-Assembly // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 2518–2529. <https://doi.org/10.1021/nn505131b>
6. Chang T., Yang Y., Lu W. Building Neuromorphic Circuits with Memristive Devices // IEEE Circuits Syst. Mag. 2013. V. 13. P. 56–73. <https://doi.org/10.1109/MCAS.2013.2256260>

7. Белов А.Н., Перевалов А.А., Шевяков В.И. Мемристорные структуры для микро- и нанoeлектроники. Физика и технология // Известия вузов. Электроника. 2017. Т. 22. № 4. С. 305–321. <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2017-22-4-305-321>
8. Wong H.S.P., Lee H.Y., Yu S., Chen Y.S., Wu Y., Chen P.S., Lee B., Chen F.T., Tsai M.J. Metal-oxide RRAM // Proceedings of the IEEE. 2012. V. 100(6). P. 1951–1970. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369>
9. Jeong D.S., Schroeder H., Breuer U., Waser R. Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere // Journal of Applied Physics. 2008. V. 104. P. 123716. <https://doi.org/10.1063/1.3043879>
10. Kund M., Beitel G., Pinnow C., Rohr T., Schumann J., Symanczyk R., Ufert K., Muller G. Conductive bridging RAM (CBRAM) an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm // IEEE International Electron Devices Meeting. 2005. IEDM Technical Digest. 2005. P. 754–757. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2005.1609463>
11. Yang J.J., Miao F., Pickett M.D., Ohlberg D., Stewart D., Lau C., Williams R. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 215201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/21/215201>
12. Qureshi M.K., Srinivasan V., Rivers J.A. Scalable high performance main Memory system using phase-change memory technology // ISCA'09 (Austin, Texas, USA, 2009). P. 24–33. <https://doi.org/10.1145/1555754.1555760>
13. Валентинова М. SiGe-технология – процесс пошел // Электроника НТБ. 1998. № 5–6. С. 25–28.
14. Инглизьян П.Н., Лазба Б.А., Михеев В.К., Новиньков В.В., Снапян А.Х., Щедров Е.Р. Термоэлектрические свойства и ширина запрещенной зоны сплавов кремний–германий в области высоких температур // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 4. С. 454–456.
15. Choi S., Tan S., Li Z., Kim Y., Choi C., Chen P., Yeon H., Yu S., Kim J. SiGe epitaxial memory for neuromorphic computing with reproducible high performance based on engineered dislocations // Nature Materials. 2018. V. 17. P. 335–340. <https://doi.org/10.1038/s41563-017-0001-5>
16. Еременко В., Рабьер Ж. Атомные особенности дислокационного механизма пластической деформации кремния // Тезисы докладов XII Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе “Кремний – 2018” / под ред. Б.Б. Страумала. Черноголовка. 2018. С. 16.
17. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4. С. 37–44. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44>
18. Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Осин И.В. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 306–317. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317>
19. Забелин Д.А., Чайникова А.С., Качаев А.А., Осин И.В., Гращенков Д.В. Синтез, структура и свойства керамики на основе оксинитрида алюминия (AlON), полученной методом искрового плазменного спекания // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 6. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 14.02.2022). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-6-13-19>
20. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ по реализации “Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года” // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>