



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ
ФАКУЛТЕТ ПО ЕЛЕКТРОННА ТЕХНИКА
И ТЕХНОЛОГИИ
Катедра „Микроелектроника“

Маг. инж. Раде Томов

ИЗСЛЕДВАНЕ НА МНОГОСЛОЙНИ МЕТАЛИЗАЦИОННИ
СИСТЕМИ В СЪВРЕМЕННИТЕ МИКРО- И
НАНОЕЛЕКТРОННИ УСТРОЙСТВА

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.2 Електротехника, електроника и автоматика

Научна специалност: Технология на електронното производство

Научен ръководител: доц. д-р инж. Мария Александрова-Пандиева

СОФИЯ, 2025 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Микроелектроника“ към Факултет по електронна техника и технологии на ТУ-София на редовно заседание, проведено на 22.01.2025 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 02.06.2025 г. от 13 часа в Конферентната зала на БИЦ на Технически университет – София на открито заседание на научното жури, определено със заповед № ОЖ-5.2-13 / 05.02.2025 г. на Ректора на ТУ-София в състав:

1. доц. д-р инж. Светозар Кръстев Андреев – председател
2. доц. д-р инж. Валентин Петров Ценев – научен секретар
3. проф. дн инж. Галина Петкова Чернева
4. проф. дтн инж. Тодорка Ганчева Владкова
5. доц. д-р Татяна Маринова Иванова

Рецензенти:

1. доц. д-р инж. Светозар Кръстев Андреев
2. проф. дн инж. Галина Петкова Чернева

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Факултет ФЕТТ на ТУ-София, блок № 1, кабинет № 1355.

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Микроелектроника“ на Факултет по електронна техника и технологии. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от научноизследователски проекти.

Автор: маг. инж. Раде Томов

Заглавие: Изследване на многослойни металizacionни системи в съвременните микро- и наноелектронни устройства

Тираж: 30 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Тенденцията за развитие на микро- и наносистеми сочи, че в близко бъдеще (след около 20 години), те ще бъдат изцяло базирани на наноматериали. При електронните устройства, базирани на наноматериали има редица технологични и научни проблеми, които предстои да бъдат решавани, поради което, те не са напълно комерсиализирани. Един от тях е свързан с метализацията, която играе ключова роля в производството им, тъй като качеството на контактите между металите и полупроводниците определя електрическите характеристики на устройствата. Когато се създава контакт между метален слой и наноматериал, възникват проблеми, свързани със слаба адхезия на металните слоеве, взаимна дифузия на частици от двата слоя, повишаване на електрическо съпротивление на прехода поради различни физични, механични и химични причини, в зависимост от свойствата на металните слоеве, материала, върху който се отлагат и технологията им на нанасяне. Често метализацията трябва да бъде многослойна, което поставя допълнителни предизвикателства пред качествено изграждане на преходите с функционалните материали. Появата на нови наноматериали, като органични полупроводници тип двумерни карбини и неорганични двумерни съединения – карбонитриди на преходни метали (емексени, MXenes) и халкогениди на преходни метали (TMD) - налага необходимостта от детайлно изследване на физичните и електрическите свойства на тези контакти.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Цел на дисертационния труд е изграждане на метализационни системи за реализиране на омични и Шотки контакти към нововъзникнали едномерни и двумерни наноматериали, както и оптимизацията на контактните параметри на преходите между метал и наноматериал, в неизследвани досега комбинации метал/чувствителен полупроводник с приложение в нови сензорни структури, за вещества, отделяни от човешкия организъм. Стремешът е това да се осъществи чрез прилагане на технологии, съвместими с производствените процеси на интегралните схеми.

За постигане на целта бяха поставени следните задачи:

- 1) Разработване и оптимизиране на технология за получаване на омични и Шотки контакти върху карбин, с контролируеми и възпроизводими параметри върху различни подложки;
- 2) Изследване на процесите на границата карбинов наноматериал/метален слой (или многослойна метализация) и оценка на поведението на контактите по отношение на дифузно проникване на частици от даден слой в съседен; химично взаимодействие и формиране на нежелани междинни химични съединения на прехода; бондируема способност.

3) Разработване и оптимизиране на технология за получаване на омични и Шотки контакти върху емексен и халкогенид на преходен метал, с контролируеми и възпроизводими параметри върху различни подложки;

4) Изследване на процесите на границата Ti_3C_2 /метален слой и MoS_2 /метален слой, и оценка на електрическото поведение на контактите.

5) Изследване на отклика на сензорни структури, използващи карбин, емексен и халкогенид на преходен метал, и установяване на зависимости между електрическите характеристики на сензорните елементи и технологията на изграждане на контактите.

Научна новост

Научната новост в предложеното в дисертационния труд изследване се състои в изграждане на металizacionни системи чрез стандартните за микроелектроника процеси на отлагане на метали върху новосинтезираните едномерен наноматериал карбин, и двумерни наноматериали - емексени и дихалкогениди на преходни метали. Състои се още в оптимизиране на условията на отлагане на емексени и дихалкогениди от преходни метали чрез ултразвуково пулверизиране от воден разтвор, при което не се отделят вредни вещества по време на процеса. Използвани са микроскопски и елементни анализи на слоевете и преходите, с които е получена нова информация за влиянието на технологията на създаване на контакти и на бондирането им върху качеството на слоевете. В допълнение, неизследвани досега са контактните параметри на така отложените електрооди върху наноматериалите, и изграждане на сензорни структури, работещи на принципа на повърхностна акустична вълна и на хемирезистор.

Практическа приложимост

Проведените изследвания и изготвените тестови структури намират практическо приложение в сензори за вредни вещества, или съставки в човешката пот, с подобрена чувствителност, базирани на наноматериали, чрез които може да се наблюдава здравословното състояние на човека.

Апробация

Резултатите бяха свързани със задачите на общо три научно-изследователски проекта. Един е в помощ на докторанти, (232ПД0015-03) – „Изследване на металizacionни системи в съвременни микро- и наноелектронни устройства“, един е международен (КП-06-Д002/2) – „Контролируем синтез, експериментално характеризиране и моделиране на усъвършенствани хибридни наноматериали и покрития с желани свойства за развитието на ново поколение високоефективни сензори с различни сензорни механизми, за околната среда и здравето (CarbyneSense)“ и един е национален - (BG-RRP-2.004-0005) „Подобряване на научноизследователския капацитет и качество за международна разпознаваемост и устойчивост на ТУ-София, НГ 3.1.8. Биомедицинско инженерство“.

Публикации

Основните постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 9 научни статии, от които 1 самостоятелна, 8 са индексирани в SCOPUS, 4 са докладвани на конференция, 5 са в списания, от които 2 с импакт фактор и 2 с импакт ранг.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от **143** страници, като включва увод, **5** глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **130** литературни източници, като **120** са на латиница и **3** на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо **98** фигури и **8** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Метализацията в микроелектронните устройства е необходима за създаване на електрически контакти между активните слоеве и прилежащите схеми за обработка на сигнали, например усилватели в случая на сензорни елементи, схеми за съгласуване на импеданса и преобразуватели в случая на алтернативни източници на енергия и други, в зависимост от функционалността на устройството. Тъй като се използват различни материали, например органични газочувствителни при съвременните сензори, и неорганични с развита повърхност за съхранение на заряд при преобразувателните елементи, то се увеличава нуждата от нов вид метализация, за да се получават желани електрически, термични и механични характеристики на контакта.

При отлагането на металните слоеве трябва да се имат предвид температурите, до които подложката се загрява, особено при гъвкави подложки или органични слоеве които имат ниска температурна устойчивост и могат да се нарушат при създаване на метален контакт. От метализацията се очаква да не създава бариерен преход за токоносителите с контактуващия материал, т.е. да формира омичен контакт, освен ако принципът на работа не изисква да се формира Шотки бариера. В допълнение, има изискване да е механично устойчива, да осигурява физическа бариера срещу дифузно проникване на металните атоми в контактуващия с нея слой и да е устойчива при последващи производствени процеси като бондиране. Поради тези изисквания, се създава метализация от повече от един метални слоеве от няколко метала с различни физико-химически свойства.

1.2. Физика на контакт между метал и полупроводник. Формиране на Шотки и омичен контакт.

При създаване на контакт, една от важните електрически характеристики, е създаване на енергийна бариера за токоносителите, което се

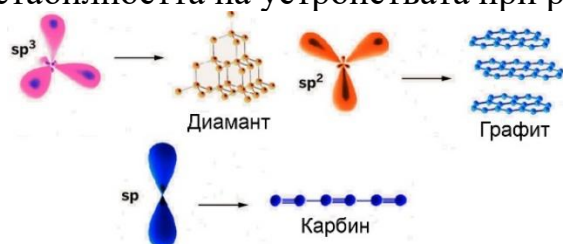
нарича Шотки преход в случая на контакт между метали и полупроводник. Барьерата за токоносителите, която се създава, е резултат от различните нива на Ферми на метала и на полупроводника.

При използване на органични полупроводници за съвременните микро- и наноелектронни устройства, изникват нови проблеми при създаването на контактите с активните области. Тъй като органичните полупроводници са изградени от молекули, така още един нежелан ефект - дифузия на металните атоми - има голяма вероятност да се развие при отлагането на металните слоеве, следователно възниква нужда от бариерен слой за дифузията. Един от начините за решаване на проблема, е прилагането на подходяща многослойна метализация [18].

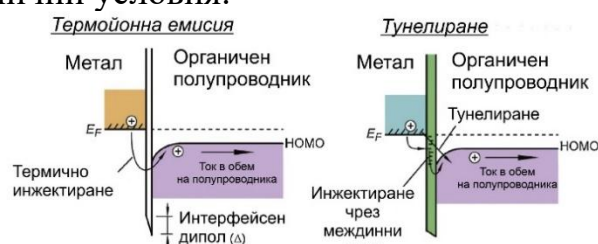
1.3. Органични полупроводници

Органичните полупроводници се наричат "органични", защото в техния химичен състав влизат въглеродни атоми, които са основна част от органичните молекули. Те обикновено се състоят още от водород, кислород, азот и сяра.

Приложенията на органичните сензори включват мониторинг на околната среда, здравеопазване, носими технологии и интелигентни системи. Въпреки че те все още не са толкова развити, колкото неорганичните сензори, изследванията продължават и потенциалът за иновации остава значителен. Основната причина устройства, като сензори, базирани на органични полупроводници, все още да не са се наложили масово на пазара, е тяхната по-ниска дълговременна стабилност и по-ниска подвижност на токоносителите [23]. С разработването на новия органичен материал карбин, учените вярват, че голяма част от тези проблеми ще бъдат разрешени. Карбинът е едномерна алотропна форма на въглерод (фиг. 1.8) с уникални електронни и механични свойства, което го прави интересен за приложение в електронните устройства, включително органични сензори. Той притежава висока проводимост, което може да допринесе за повишаване на сензорната чувствителност, както и висока механична и химическа устойчивост, което се очаква да подобри стабилността на устройствата при различни условия.



Фигура 1.8. Алотропни форми на въглерода – диамант (3D), графит (2D) и карбин (1D) [24].



Фигура 1.9. Енергийни нива на контакт между метал и органичен полупроводник [26].

;

Тъй като органичната електроника навлиза все повече в производството, необходимо е създаване на качествени омични, или Шотки контакти между металните слоеве и органичните полупроводници. Също така, важно е и изследване и създаване на технологии на метализация върху органични

полупроводници за получаване на желана механична устойчивост, адхезия, топлинна и корозионна устойчивост на контактите.

1.4. *Контакти между метал и органичен полупроводник*

При създаване на контакт между метал и органичен полупроводник е важно да се знаят и имат предвид нивото на Ферми и отделителната работа на метала, енергиите на най-ниското незаето молекулярно ниво (lowest unoccupied molecular orbital - LUMO) и на най-високото заето молекулярно ниво (highest occupied molecular orbital - HOMO), електронният афинитет и йонизационният потенциал на органичния полупроводник (фиг. 1.9). Основно правило е да се подбират метали с отделителна работа близка до електронния афинитет и йонизационния потенциал на органичния полупроводник, когато контактна потенциална бариера на прехода не е желателна.

1.5. *Контакти между метал и наноматериали от двумерни карбиди на преходни метали (MXenes) и наноматериали от двумерни халкогениди на преходни метали.*

Двумерни карбиди на преходни метали са наноматериали с уникални оптични [27] и електрохимични свойства [28]. Те са наречени емексени (анг. MXenes) поради химическото им съдържание, а именно, М е преходен метал и Х въглерод или азот. За да се създават устройства, които да използват максимално потенциала на емексените, е необходимо изследване на взаимодействието им с металите за създаване на качествени метални контакти. В литературата най-вече е изследвано влиянието на емексените върху капацитета на суперкондензатор [31,32], чувствителност на сензори, изградени от композити между емексени и други наноматериали [33,34], или влиянието им в структури за фотокаталитични приложения [35,36]. До момента липсва изследване на самите контактни параметри между емексени и метални слоеве, за случаите, когато изпълняват функции на полупроводници. Тази информация е от изключителна важност за създаване на суперкондензатори с по-ниско вътрешно съпротивление или сензори с по-висока чувствителност и по-нисък праг на детекция.

Двумерни халкогениди на преходни метали са наноматериали представени с формула MX_2 , където М е преходен метал и Х е халкогениден елемент. Тези метариали имат полупроводникови свойства и са подходящи за сензорни приложения. Един от тези наноматериали е молибденовият дисулфид (MoS_2). Аналогично, в литературата не са намерени експериментални данни, свързани с оптимизиране на метализационната система при тези материали.

1.6. *Методи за изследване на контакти.*

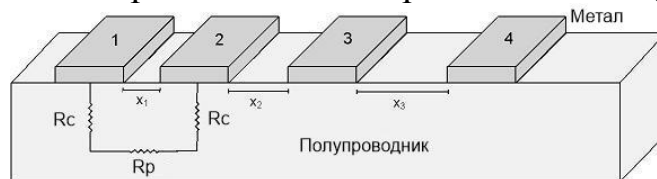
1.6.1. *Изследване на адхезия на метален слой*

Адхезията на металния слой отложен върху определена структура може да се изследва чрез тест на обелване (peel test), където се използват ленти, като чрез издърпване им се измерва адхезията. Още един метод е тест на

надраскване (scribe test), където сферична сонда под нормална сила се издърпва върху изследваните слоеве и като параметър за адхезията се взима минималното нормално натоварване, при което слоевете се деламинират.

1.6.2. Изследване на съпротивления на омични контакти

Контактното съпротивление зависи от площта и специфичното контактено съпротивление. Един метод за изследване на контактни съпротивления, е така нареченият „Метод на предавателната линия – Transmission Line Method – TLM“. Измерва се електрическото съпротивление между съседните контактни площадки, именно 1 и 2, 2 и 3, и т.н., за да се получи зависимост на съпротивлението от разстоянието x (Фиг. 1.12).



Фигура 1.12. Напречен разрез на структура за TLM [42].

След екстраполация, за зависимостта за $x=0$, се получава стойността на контактното съпротивление. В дисертационния труд е използван този метод за изследване на контакти, поради неговата точност на измерванията, лесна интерпретация на данните, намаления брой технологични операции и съвместимостта с различни видове наноматериали.

1.6.3. Изследване на височина на бариера на Шотки контакт

Най-чести методи, използвани за изследване на Шотки преход между метал и полупроводник са измервания на волт-амперни характеристики (I-V), изследване на енергия на активация и волт-фарадни измервания (C-V).

- Волт-амперни измервания

Този метод е най-прост за изследване на Шотки преход при дадена температура. Когато $V \gg k_B T$, височина на бариерата е хомогена и площта на контакта е A , с незначително контактено съпротивление R_s . Пълният ток през прехода може да се опише чрез:

$$I(V, T) \approx I_s(T) \exp\left(\frac{eV}{\eta k_B T}\right) \quad (1.9)$$

като,

$$I_s(T) = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{k_B T}\right), \quad (1.10)$$

Където k_B е константа на Болцман, Φ_B височина на бариерата, A площ на контакта и A^* е константа на Ричардсън (Richardson) и се определя от ефективната маса на токоносителите m^* в дадения материал.

- Измерване на енергия на активация

При неравномерност на материалите на контакта, или при непълен контакт между метала и полупроводника, не е възможно да се измери и изчисли височината на Шотки бариерата, поради неясно дефинираната площ на контакта. Поради това, се изследва тока на насищане, I_s , от волт-амперните характеристики при различни температури.

- Волт-фарадни измервания

Според уравнението за капацитет на Шотки преход се получава

$$\frac{1}{C_D^2} = \frac{2(V_{bi}-V)}{e\epsilon_0\epsilon_s N_D}. \quad (1.14)$$

При обратно включване, т.е. $V = -V_R$, се получава следната зависимост:

$$\frac{1}{C_D^2} = \frac{2(V_{bi}+V_R)}{e\epsilon_0\epsilon_s N_D}, \quad (1.15)$$

където вграденият (вътрешният) потенциал, V_{bi} може да се определи от пресечната точка на характеристиката с абсцисната ос, а концентрацията на донорните примеси N_D може да се определи от наклона на характеристиката $1/C_D^2$ в зависимост от V_R .

1.6.4. Методи за подобряване на контакти

Дефектите, които съществуват на интерфейса между метала и органичен контакт, са една от причините за влошаване на преноса на заряд през контакта. Един добре известен и използван метод на подобряване на контактните параметри е отгряването. Чрез отгряване може да се намали контактното съпротивление между металите и полупроводниците и да се намали концентрацията на междинни енергийни нива, предизвикани от метала [48]. В случаи, когато адхезията между желания метален слой и подложката, върху която се отлага не е достатъчно добра, се добавят адхезивни подслоеове, които да са достатъчно тънки, за да не влияят върху енергийните зони на прехода.

1.7. Изводи

Разгледани са различните механизми на създаване на контакти между метал и органични полупроводници, като са сравнение с класическата постановка метал/неорганичен полупроводник. При органичните полупроводници се въвеждат нови неизвестни в моделирането на преходите, поради различната им микроструктура спрямо неорганичните полупроводници и различните технологии на получаване на слоевете, от които зависи типът на дефекти и вероятността за възникването им. Всичко това влияе върху електрическите и механични свойства на контакта. Поради това, възниква нужда за решаване на проблеми, свързани с интерфейсни явления като уловки за токоносители, слаба адхезия на метални слоеве, възникване на голямо контактено съпротивление и др. Тъй като науката на материалите напредва и постоянно се създават нови наноматериали, които могат да се използват в модерните микро- и наноелектронни устройства, подходите за тяхната метализация все още не са изследвани и технологиите за изграждане на висококачествени контакти все още не е оптимизирана, а при някои от най-новите материали като карбина и емексените, дори все още не е разработена. Необходимо е да се разработят подходящи технологични режими по отношение на температура на процеса по формиране на слоевете и преходите между тях, енергия на металните атоми при отлагането на слоевете и дебелина на металните слоеве, за да се получат контакти с подходящи параметри, които да не намаляват ефективността на работа на новите устройства, използващи тези нови материали и да не са ограничителен фактор за надеждността им. Необходимо е прилагане на инженерен подход за проектиране на геометрията

на електрическите контакти и за подбор на методите за тяхното изследване, за да се постигне контрол над преходните явления на границата метал/полупроводников наноматериал, да се подобри тяхната стабилност и да се повиши потенциалът за комерсиализация на устройствата, които използват новите функционални наноматериали.

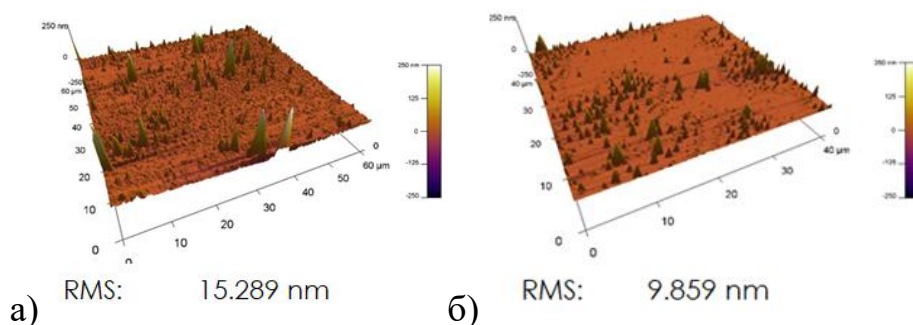
ГЛАВА 2. МИКРОСКОПСКИ И СПЕКТРОСКОПСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА МЕТАЛНИ СЛОЕВЕ, ОТЛОЖЕНИ ВЪРХУ КАРБИН

Един от новите въглеродни наноматериали е карбинът, който е чувствителен към определени органични молекули, като етанол в малки количества, и може да се приложи за измерване на наличие и концентрация на молекули в човешкия дъх, които са предвестници на бъдещи здравословни проблеми. Тъй като метализационни системи за карбина все още не са изследвани, възниква нужда от разработване на напълно нова технология, установяване на подходящи технологични режими за нанасяне на метални слоеве и бондиране на контактните площадки, чиято реализация изисква изследване на повърхностната грапавост на слоевете, разпределението на частиците по повърхността и по дебелина на слоевете, придружено с елементен анализ и дълбочинен профил на разпределение на елементите на границата между двата слоя. Такова изследване полага основите за напредъка в развитието на наноматериалите и сензорните технологии, свързан с внедряването на тези материали в електронни устройства за откриване на летливи вещества, което може да бъде полезно в области като медицината, сигурността, опазването на околната среда и промишлеността.

2.1. Спектроскопско и микроскопско изследване на тестова структура с отложен златен слой върху карбин

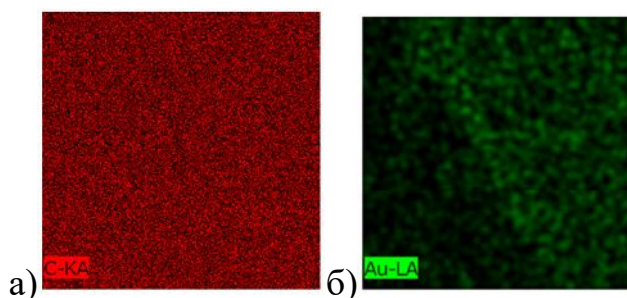
Изследвани са метални контакти от злато върху карбин за създаване на омичен контакт, тъй като е един от металите, за които теоретично се очаква да създава такъв тип контакт с карбина, на база взаимното разположение на нивата на Ферми в енергийната диаграма, чиято разлика е в диапазона 0,2-0,4 eV. Златните слоеве са отложени чрез вакуумно разпрашване в среда на аргонова плазма върху слой от карбин, който е получен върху почистена стъклена подложка.

Изследвани са ефектите от отгряване при 200 °C – температура, която металните слоеве достигат по време на процеса на бондиране - върху структурата на златния слой, отложен върху карбина. Постигнато е подобряване на структурата на златния слой (намаляване на ефективната грапавост, изследвана с атомно-силова микроскопия АСМ), като увеличаване на размера на зърната, което е благоприятно за контактните параметри (Фиг. 2. 3).



Фигура 2.3. АСМ и ефективна грапавост на повърхност на златен електрод върху карбин а) преди отгряване и б) след отгряване при 200 °С.

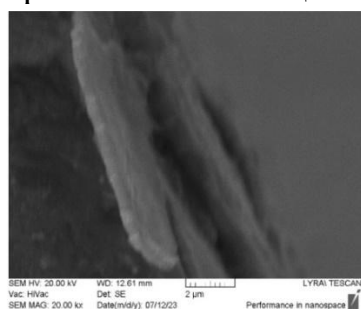
От елементното разпределение на Фиг. 2.4. се вижда, че няма взаимно дифузно проникване между карбиновия и златния слой дори след проведено бондиране.



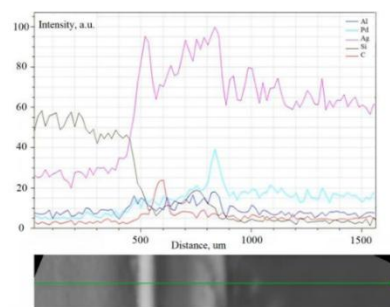
Фигура 2.4. Елементно разпределение на а) въглерод и б) злато на напречно сечение на контакт между злато и карбин.

2.2. Спектроскопско и микроскопско изследване на тестова структура с отложен сребърен слой върху карбин

Контактът между сребро и карбин се очаква да създава бариера за токоносителите, т. е. да се създава Шотки контакт, поради разликите в енергийните нива на среброто и карбина, която е по-голяма от 1 eV. Установено е, че вакуумно изпарен сребърен слой върху карбин е с нерегулярна повърхност (снимка от сканиращ електронен микроскоп – СЕМ – Фиг. 2.5). Чрез енергийно-дисперсионна спектроскопия (ЕДС) е установено, че сребърните наночастици не проникват в карбиновия слой (Фиг. 2.6).



Фигура 2.5. СЕМ на сребърно покритие върху карбин.

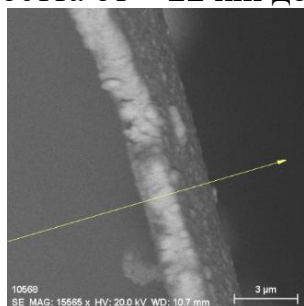


Фигура 2.6. ЕДС на напречен разрез на контакт между сребро и карбин.

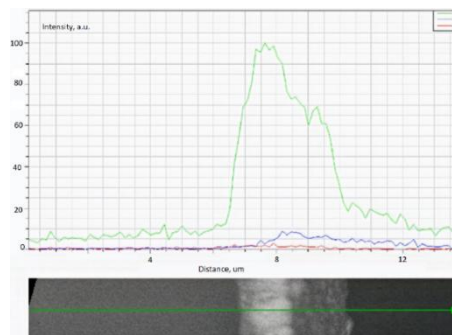
2.3. Спектроскопско и микроскопско изследване на тестова структура с отложен паладиев слой върху карбин

Паладият предизвиква интерес за метализацията, също като златото, поради високата си устойчивост на корозия, което е особено важно в сензорни

устройства. Контактът между паладий и карбин теоретично се очаква да е омичен. Паладиеви електроди са отложени чрез вакуумно разпрашване върху карбин. Установено е, че така създаденият слой има зърнеста структура, подредена в еднородна повърхност (Фиг. 2.8). Елементният анализ на структурата показва, че паладиевите наночастици имат тенденция да проникват от повърхността на сканиране към вътрешността в карбина. Установено е също, че карбинът не прониква чрез дифузия към повърхността (Фиг. 2.10). Аналогично, както при прехода злато/карбин, отгряването на прехода Pd/карбин при 200 °C спомага за намаляване на ефективната грапавост на повърхността от ~ 22 nm до ~ 20 nm.



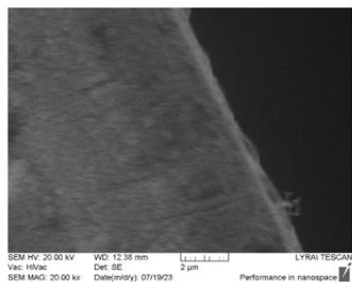
Фигура 2.8. СЕМ изображение на зърната структура на вакуумно разпръснен паладиев слой върху карбин.



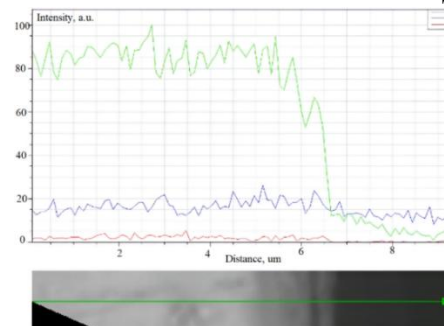
Фигура 2.10. ЕДС на напречен разрез на паладий отложен върху карбин.

2.4. Спектроскопско и микроскопско изследване на тестова структура с отложен паладиев слой върху бариерен никелов слой върху карбин.

За предотвратяване на дифузното проникване на паладиевите частици в карбиновия слой, е изследвана структура с никелов бариерен подслой с дебелина от 10 nm. В последствие, върху никеловия слой е отложен паладий.

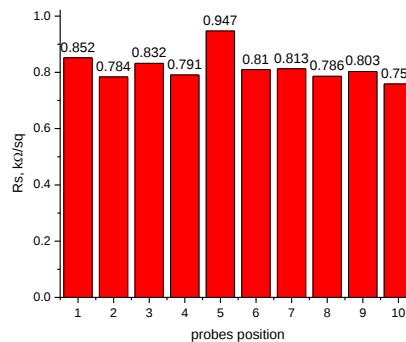
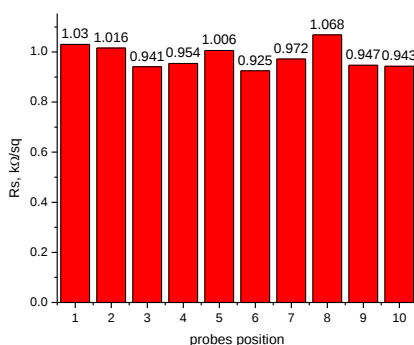


Фигура 2.12. СЕМ изображение на напречния разрез на структура от паладий върху карбин, с бариерен никелов подслой.



Фигура 2.13. Елементен анализ на структурата Pd/Ni/карбин.

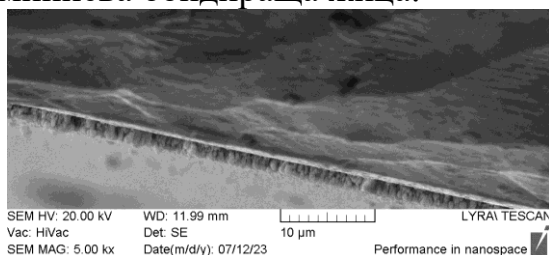
СЕМ показва, че отложеният върху бариерния никелов слой паладий, няма зърната структура (Фиг. 2.12), което прави повърхността по-гладка и равномерна. От елементния анализ (Фиг. 2.13.) се наблюдава рязка граница между паладиевия слой и никеловия подслой, като рязко и стъпаловидно са разграничени профилите на отделните слоеве. Това е още едно доказателство за правилен избор на никел като бариерен подслой. В подкрепа на това твърдение, листовото съпротивление на карбиновия слой след премахване на металните слоеве, показва типичните си стойности от преди да бъде нанасяна многослойната метализация Pd/Ni – около 0,94 kΩ/sq, както е показано на Фиг. 2.14.



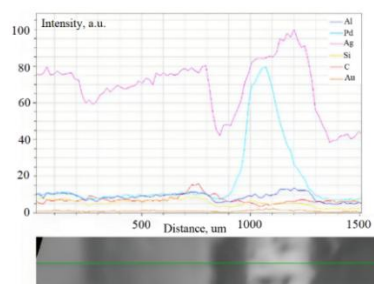
Фигура 2.14. Хистограма на разпределение на листовото съпротивление на карбин при метализация Pd/Ni преди бондиране – вляво; Фигура 2.21. Хистограма на разпределение на листовото съпротивление на карбин при метализация Pd/Ni след бондиране - вдясно.

2.5. Спектроскопско и микроскопско изследване на бондиран с алуминиева жица сребърен слой, отложен върху карбин.

Изследвано е влиянието на условията на процеса на бондиране върху сребърен слой отложен върху карбин. Установено беше, че когато сребърен тънък слой се бондира със златна жица, бондът се откъсва дори преди да се измери силата на издърпването му. Поради тази причина, условията за бондиране на сребърен слой бяха оптимизирани при използване на алуминиева бондираща жица.



Фигура 2.16. Зърнеста структура на сребърен слой отложен върху карбин, след бондиране с Al жица.



а)

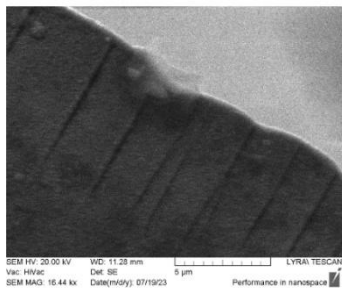
Фигура 2.17. а) Елементен анализ и елементно картографиране на напречно сечение на контакт между сребро и карбин след бондиране с Al жица.

Параметрите на бондирането са оптимизирани чрез експериментално изследване и за най-здравите бондове върху сребърния слой, бондиран с алуминиева жица са: температура на подложката 100 °C, сила на натиск 50 g, мощност на ултразвука 120 единици (специфични за бондера) и времетраене на процеса 30 ms. Наблюдава се структурна промяна на сребърния слой, поради повишаване на температурата на подложката. Структурата на сребърния слой се трансформира от клъстероподобна в зърнеста (Фиг. 2.16). Въпреки условията на бондиране, няма видима дифузия между карбина и среброто на елементния анализ (Фиг. 2.17a).

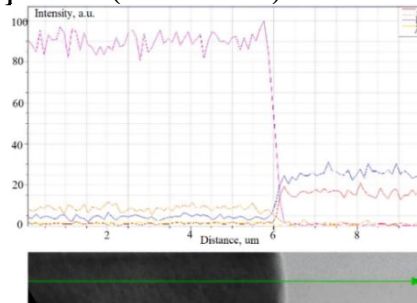
2.6. Спектроскопско и микроскопско изследване на бондирана със златна жица система карбин/Ni/Pd.

Поради дифузното проникване на паладия в карбина, когато се използва самостоятелно, бондирането беше изследвано само върху паладий с

допълнителен бариерен никелов подслой. Паладият не прониква през никела в карбина и не създава зърнеста структура дори след излагането на повишената температура и налягане по време на процеса на бондиране, което се вижда на Фиг. 2.19. Липса на дифузното проникване на паладия в системата карбин/Ni/Pd след бондиране се вижда в елементния анализ (Фиг. 2.20) и на база измереното листово съпротивление на карбина (Фиг. 2.21).



Фигура 2.19. SEM на напречен разрез на бондирана система карбин/Ni/Pd.



Фигура 2.20. Елементен анализ на напречен разрез на бондиран паладий в система карбин/Ni/Pd.

2.7. Изводи

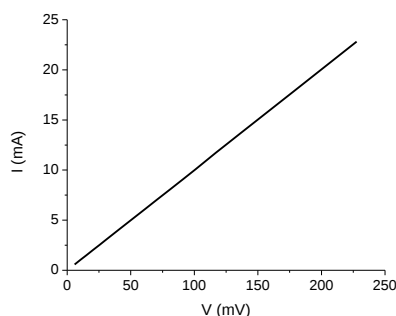
От изследванията се получава информация за поведението на различните метали по време на създаването на слоя върху карбина. Беше установено че отгряване при 200 °C оказва благоприятно влияние върху златния слой отложен върху карбин, тъй като структурата му става по едрозърнеста. За сребърен слой беше установено, че няма добра адхезия към карбиновия слой и атомите се групират в люспи по време на отлагането. Необходимост от бариерен слой поради дифузно проникване на металните частици в карбина беше установена само за паладия. Като бариерен слой бе избран никел, а микроскопските и спектроскопските изследвания показват блокиране на дифузния на паладиеви частици дори при условията на бондиране, където се повишава температурата на структурата и се подлага на натиск и ултразвук. Това прави никела подходящ бариерен подслой за метализация от паладий върху карбин.

ГЛАВА 3. ЕЛЕКТРИЧЕСКИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА КОНТАКТНИ ПРЕХОДИ МЕЖДУ МЕТАЛИ И КАРБИН. ОПТИМИЗАЦИЯ НА ПАРАМЕТРИ ЗА БОНДИРАНЕ НА ЕЛЕКТРОДИ ВЪРХУ КАРБИН

Освен директното наблюдение на микроструктурата на слоевете и напречния разрез на преходите чрез сканираща електронна микроскопия, друг подходящ метод за характеризиране на контакти между метал и полупроводник е импедансната спектроскопия [84]. По-конкретно импедансната спектроскопия представлява снемане на електрически импеданс на определена слойна система в зависимост от честотата на променливия входен сигнал. Чрез импедансните спектри може да се получи информация за процесите, влияещи върху преноса на заряд през прехода, като и присъствие на потенциални уловки за токоносителите с определена енергия

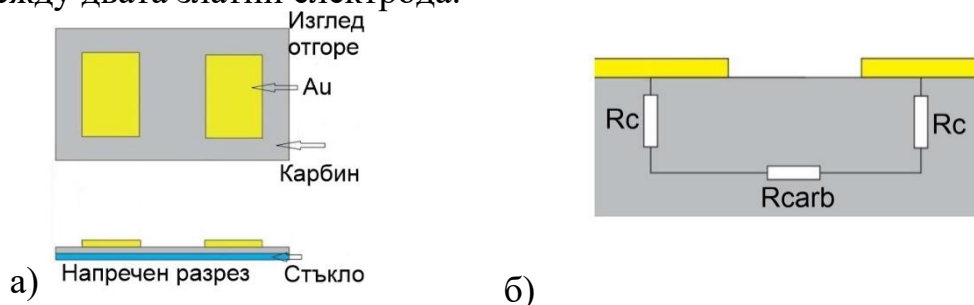
3.1. Електрически характеристики на прехода между карбин и злато

Измервани са характеристиките на контакт между карбин и злато, като златния слой е вакуумно разпрашен върху карбин. Волт-амперната характеристика на контакта показва линейна зависимост на тока, което означава създаване на омичен контакт (Фиг. 3.6.).



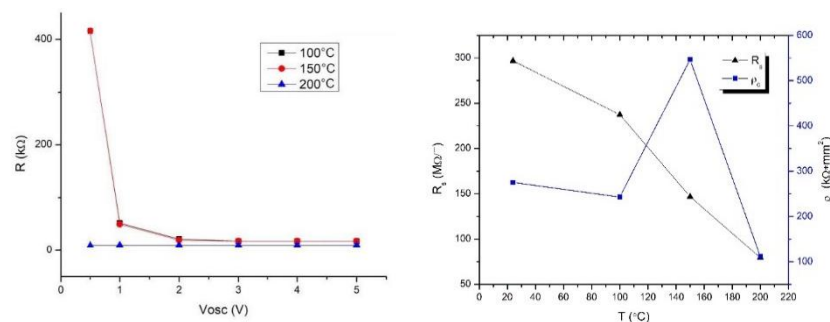
Фигура 3.6. Волт-амперна характеристика на преход между карбин и злато.

За оценка на влиянието на температурата по време на предстоящия в последствие бондиращ процес за опроводяване на устройството, са измерени относителните изменения в съпротивлението на контактната система, показана на Фиг. 3.7 а) при различни температури, като максималната температура отговаря на типичната температура на бондиране. Опростената електрическа схема между двата златни електрода е показана на Фиг 3.7 б). Участващите компоненти в електрическата схема са R_c – контактно съпротивление между карбина и златото и R_{carb} – съпротивление на карбиновия слой между двата златни електрода.



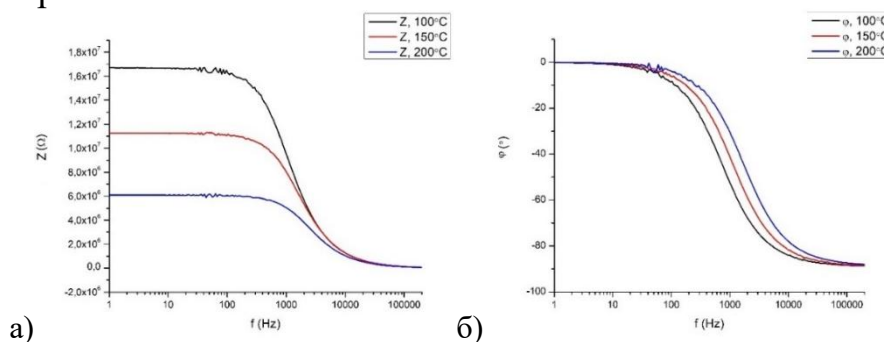
Фигура 3.7. Графично представяне на конфигурация за измерване на контактно съпротивление а) с два съседни електрода и б) опростена електрическа схема на съпротивленията, участващи в измереното общо съпротивление между двата електрода.

Относителното намаление на съпротивлението между двата електрода след отгряване при 100 °C, 150 °C и 200 °C е 22 %, 40 % и 57%, съответно, а намалението на листовото съпротивление, като индикация за промяна в карбиновия слой, е 9,66%, 41% и 67%, съответно. Тези данни показват, че след отгряване при по-високи температури от 100 °C, съпротивлението между двата електрода намалява най-вече поради намаление на съпротивлението на карбиновия слой, R_{carb} . Установена е и зависимост на контактното съпротивление от амплитудата на сканиращия сигнал при импедансна спектроскопия, като тази зависимост изчезва след отгряване при 200 °C (Фиг. 3.8). Зависимостите на листовото съпротивление на карбина R_s и контактното съпротивление ρ_c от температурата между Au електродите и карбина са дадени на Фиг. 3.9.



Фигура 3.8. Зависимост на контактното съпротивление между двата електрода от амплитудата на сканиращия сигнал (V_{osc}), след отгряване при температури от 100 °C, 150 °C и 200 °C – вляво; Фигура 3.9. Зависимости на контактното съпротивление Au/карбин и листово съпротивление на карбина от температурата на отгряване.

Както може да се види на Фиг. 3.9., отгряването при 100 °C на контакта Au/карбин може да бъде благоприятно за подобряване на крайната производителност на устройството. Въпреки това, при 150 °C контактното съпротивление неочаквано се повишава повече от два пъти, което може да се дължи на промените в интерфейса между Au електрода и карбина, причинени от структурни промени в слоевете.



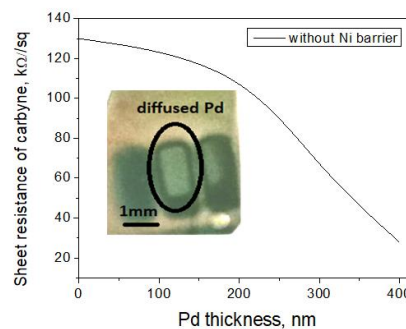
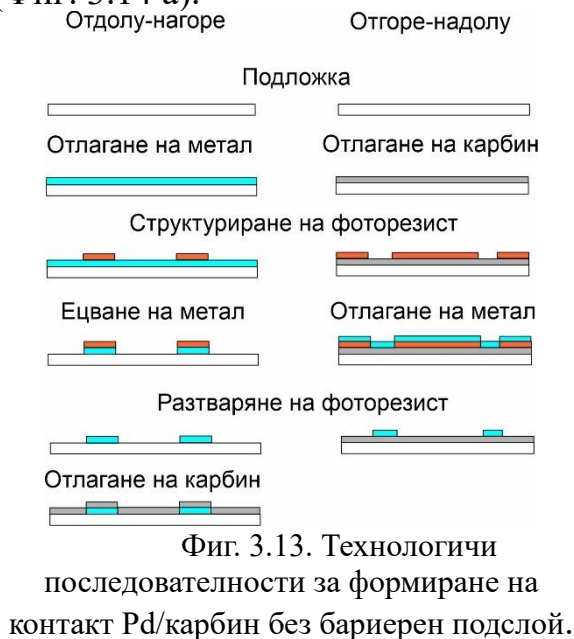
Фигура 3.10. Импедансна спектроскопия на преход Au/карбин при различни температури на отгряване: а) импеданс; б) фазов ъгъл.

От импедансната спектроскопия на контактите Au/карбин след всяка стъпка на отгряване (Фиг. 3.10.), може да се наблюдава ефект на понижаване на концентрациите на интерфейсни уловки за токоносителите. При температури по-високи от 150 °C дефектите се реорганизируют поради промени в размера на зърната и концентрацията на състоянията на захващане намалява. Това е възможна причина контактното съпротивление и интерфейсният капацитет да намалее значително.

3.2. Електрически характеристики на контакт между карбин и паладий

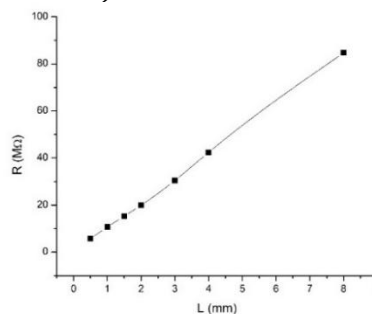
Бяха изследвани две технологични последователности на отлагане на слоевете (паладий и карбин) – „отдолу-нагоре“ и „отгоре-надолу“, което за случая на тези структури означава както следва: „отдолу-нагоре“ - нанасяне на паладиев слой и фотолитографското му структуриране с мокро химическо ецване за формиране на желаната топология на контактите, след което се нанася карбин през стенсилна маска; „отгоре-надолу“ – нанасяне на карбина, след което с обратна фотолитография и свличане се структурира топологията на желаните контакти (Фиг. 3.13). Степента на изменение на листовото съпротивление на карбиновия слой зависи от дебелината на паладиевия слой.

Причината за това поведение, е по-дълго излагане на карбиновия сой на температурата на плазмата при удължено време на разпрашване на паладия за по-дебелите слоеве, което засилва дифузията на паладиевите атоми в карбина (Фиг. 3.14 а).

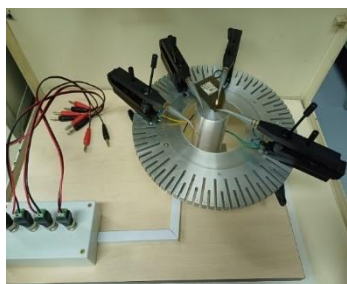


Фиг. 3.14. Електрическо характеризиране на карбинов слой и карбинов преход: а) зависимост на листовото съпротивление на карбиновия слой от дебелината на паладиевия електрод и снимка на задната повърхност на стъклена пластина с Pd частици на дъното на пластината, проникнали дори през карбина, следвайки формата на електрода.

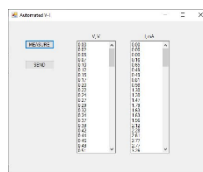
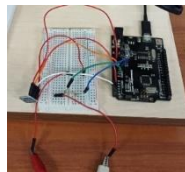
Измерванията на контактно съпротивление бяха направени по метода на предавателната линия (TLM), при който идентични метални електроди се структурират с нарастващо разстояние между тях L и се измерва съпротивлението между съседни електроди (Фиг. 3.15 а). Начертана е графика на зависимостта на съпротивлението от разстоянието между електродите (Фиг. 3.15 б). От тази графика може да се извлече контактното съпротивление, R_C , чрез екстраполиране за $L=0$ и L_T за $R=0$ [96]. За коректно измерване на ВАХ и контактните параметри, освен че методът на предавателната линия беше адаптиран към метализационните системи за карбин, беше разработена методика за сондово електрическо характеризиране и бе разработена програма за автоматизирано снемане на данни (Фиг. 3.16).



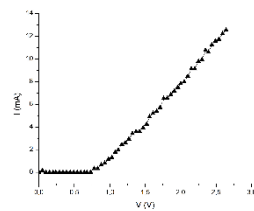
Фиг. 3.15. Метод на предавателна линия за определяне на контактното съпротивление: а) структуриране на металните електроди; б) зависимост на съпротивлението от разстоянието между електродите.



а)

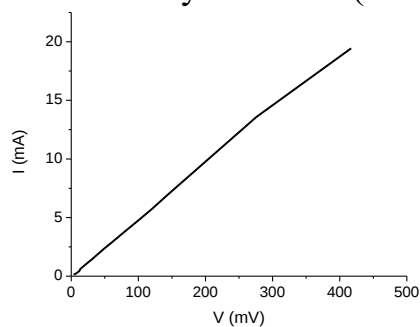


б)



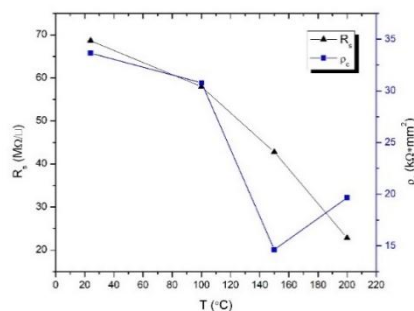
Фигура 3.16. Снимка на изработените експериментални постановки: а) сондова иглена установка за прилагане на предложената методика за снемане на ВАХ на наноматериали за оценка на типа на контакта; б) Ардуино-базирана система за снемане на ВАХ.

Волт-амперната характеристика, измервана за случай, когато карбин е отложен върху паладиев слой, за да не се получи дифузия е показана на Фигура 3.17а). ВАХ на прехода е линейна, което доказва, че полученият контакт е омичен. Беше установено че контакт карбин/Pd, изработен по метода „отдолу-нагоре“, не трябва да надвишава температура от 150 °C, тъй като контактното съпротивление се увеличава (Фиг. 3.18).



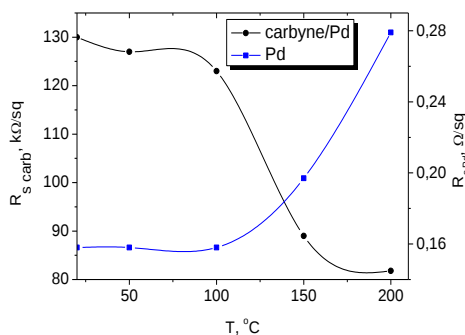
а)

Фигура 3.17. Електрическо характеризиране на контакт между паладий и карбин при подход на формиране „отдолу-нагоре“: а) ВАХ.

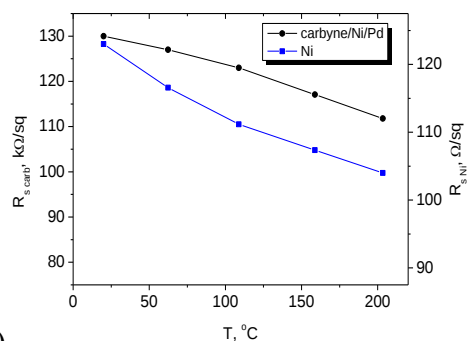


Фигура 3. 18. Зависимост на контактното и листовото съпротивление на преход Pd/карбин от температурата на отгряване за образци, произведени по метода „отдолу-нагоре“.

Барьерният ефект на никела се вижда и при измерване на листовите съпротивления на паладиевия слой при отгряване с и без никелов барьерен слой (Фиг. 3.21).



а)



б)

Фигура 3.21. Листово съпротивление на многослойната система при различни температури на отгряване: а) само Pd контакти; б) с барьерен слой Ni.

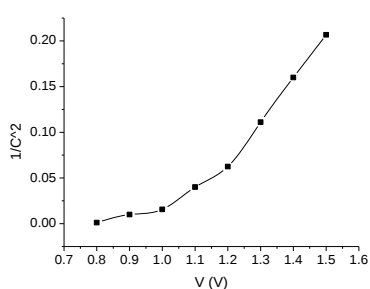
3.3. Електрически характеристики на контакт между карбин и алуминий

Бе изградена тестова структура с интерфейс карбин/алуминий, където върху слой карбин бе нанесен алуминиев слой чрез вакуумно термично

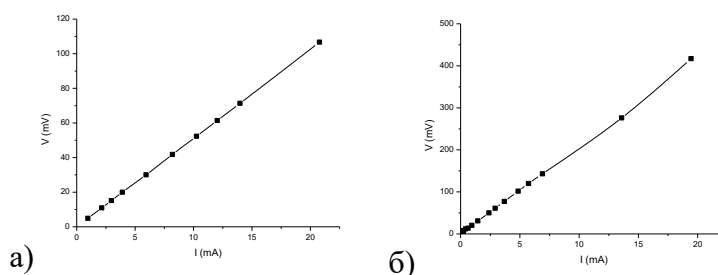
изпарение за изследване на възможността за формиране на Шотки контакт. Измервана е зависимостта на капацитета (C) на прехода от напрежението при обратно включване на прехода, като с увеличаване на обратното напрежение широчината на обеднената зона се увеличава и капацитета намалява. Капацитет на обеднената зона при обратно включен диод се описва с уравнението [5]:

$$C = S \left[\frac{\varepsilon_s q N_d}{2(V_i + V_R - \frac{kT}{q})} \right]^{1/2}, \quad (3.5)$$

където S е площта на контакта, ε_s диелектрична проницаемост на полупроводника, V_R обратното напрежение и V_i вградения потенциал на прехода. В случай на контакт между карбин и алуминий, се забелязва нелинейна зависимост (Фиг. 3.24). Беше изследвана възможността за използване на свръхтънък златен подслој (8 nm) като адхезивен за алуминиевия слой. Снетите волт-амперни характеристики показват по-ниско съпротивление от случая без златен междинен слой (Фиг. 3.25 а). Тъй като тънък диелектричен слой на прехода може да пасивира контактните дефекти, беше изследвано влиянието на слой от титанов диоксид (TiO_2) с дебелина 8 nm, с цел замяна на златния слой. TiO_2 увеличава контактното съпротивление (Фиг. 3. 25 б).



Фигура 3.24. Зависимост на $1/C^2$ от обратното напрежение на преход между карбин и алуминий.



Фигура 3.25. Волт-амперна характеристика на структура: а) карбин/Au/Al; б) карбин/ TiO_2 /Al.

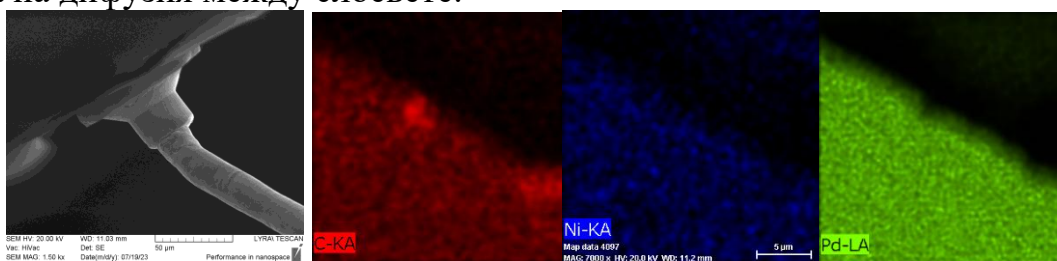
3.4. Изследване на условия за бондиране на омични и Шотки контакти върху карбин

Установено е, че паладиеви тънки слоеве отложени чрез вакуумно разпръскване успешно се бондират чрез златна жица, след като се оказа неуспешно получаването на бондове чрез алуминиева жица. За да се увеличи здравината на втория бонд, той е създаден по така наречения „stitch-ball” метод („шевнo“ топче), което означава предварително създаване на топче върху което се прави втория бонд. Беше установено, че при температури на подложката, по-високи от 150 °C, независимо от силата на свързване, времето и ултразвуковата (US) мощност, не може да се постигне залепване на Au жица върху Pd покритие. Също така, свързването на Au жица върху Ag покритие не беше възможно, независимо от температурата, времето на свързване, силата и US мощността. Здравината на бондовете е измервана чрез функция на бондера и точността на измерването е +/-0.25% от максималната стойност, при

издърпване под ъгъл 90° спрямо подложката. Установено бе, че най-здрави бондове от златна микрожичка върху паладий се получават при температура на подложката от 100°C .

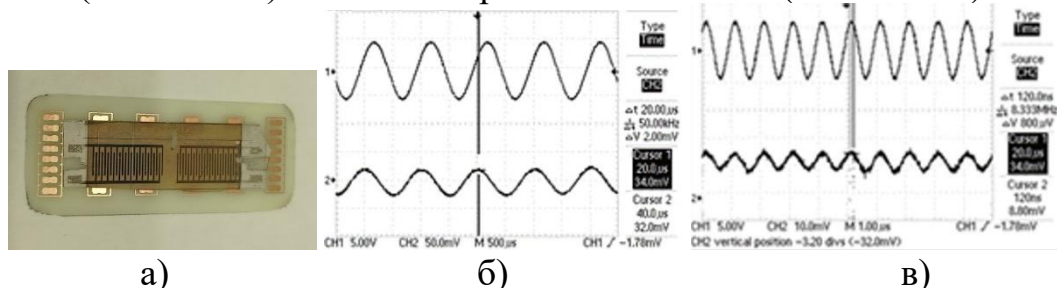
Сребърни слоеве с дебелина от 500 nm, избрана за достатъчна механична устойчивост на слоя по време на процеса на бондиране, бяха вакуумно термично изпарени. При опити за създаване на бондове със златна жица върху сребърния тънък слой, беше установено, че независимо от параметрите на бондирането реализирането на бондове е неуспешно. Чрез използване на алуминиева жица, е установено успешно създаване на бондове при времетраене на бондирането от 30 ms и температура на подложката от 100°C .

Чрез СЕМ и ЕДС бяха изследвани напречни разрези на структури, които са вече бондирани, за да се изследва влиянието на параметрите на бондиране върху структурите (Фиг. 3.30). Вижда се висококачествен бонд и прилежащата към него златна жичка за опроводяване, както и разграничението на отделните участващи химични елементи послойно (чрез цветови кодове), което означава липса на дифузия между слоевете.



Фигура 3. 30. СЕМ снимка на бонд със златна жичка върху Pd/карбин/Ni/Pd и картографиране на елементите на напречно сечение след бондиране на Pd/карбин/Ni/Pd.

За демонстрация на успешно реализирания на сензор за етанолови пари с повърхностни акустични вълни с чувствителен слой от карбин и оптимизираната многослойна метализация Pd/Ni, са показани времедиаграми на сензорния сигнал. Както се вижда от Фиг. 3.32, при сравнение на ПАВ сензор с оптимизирана и с неоптимизирана метализационна система, разликата в затихването на амплитудата на изходния сигнал спрямо входния без въздействие на етанолови пари или влага, е в рамките на 2 mV при омичен контакт (Фиг. 3.32 б) и $\sim 25\text{ mV}$ при Шотки контакт (Фиг. 3.32 в).



Фигура 3.32. а) Некорпусиран прототип на газочувствителния ПАВ сензор с карбин и бондирана многослойна метализация от паладий и никел; Осцилограми на напреженията на входа и на изхода на ПАВ линията: б) при оптимизирана метализационна система и в) при неоптимизирана метализационна система.

3.5. Изводи

Бяха получени фундаментални познания за структурните свойства и електрическото поведение на новосинтезирани карбинови слоеве, покрити с

различни видове метални слоеве за контакти, които са уникални за научната практика. Това е първото изследване според направеното литературно проучване, касаещо практическите проблеми на карбиновата метализация и нейното качество след прилагането на процеса на бондиране. Предложената многослойна система напълно съвместима с конвенционалната технология за производство на интегрални схеми. Това изследване може да служи като методика за проектиране на електроди и избор на технологични режими за производство им, за постигане на оптимално електрическо поведение на устройствата, базирани на карбин.

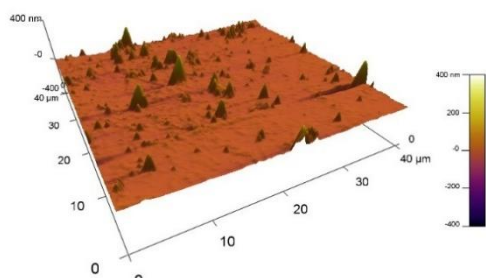
ГЛАВА 4. МИКРОСКОПСКИ, СПЕКТРОСКОПСКИ И ЕЛЕКТРИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА КОНТАКТНИ ПРЕХОДИ МЕЖДУ МЕТАЛИ И ЕМЕКСЕНИ, ОТЛОЖЕНИ ЧРЕЗ УЛТРАЗВУКОВО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ

Емексените (MXenes) са клас двумерни (2D) хибридни молекулни структури с висока разгъната площ и управляема електрическа проводимост [101]. Поради тези причини се отваря възможност и за приложение за газови сензори за човешкия дъх, като се следят биомаркери свързани с определени заболявания, което е от значение за ранната диагностика и опазване на здравето [107]. За да се използват максимално свойствата на емексените, се изискват слоеве с висока степен на микроструктурен контрол, получени чрез метод, който осигурява прецизен контрол на технологичните условия и повтаряемост на формираните покрития дори в невакуумна среда. Такъв подход е използване на автоматизирана установка за ултразвуково пулверизиране, където разтворът се разпръсква през ултразвукова дюза. Параметрите, които влияят върху формирането на слоевете са температура на подложката, тип на подложката, разстояние на дюзата от подложката, дозиране на разтвора, налягане на носещия газов поток, скорост на движение на носещата глава, концентрация на разтвора, вид разтворител, от което се определя летливостта и скоростта на изпарение от повърхността на подложката, и вискозитет на разтвора [109][110].

4.1. Оптимизиране на процеса на отлагане на емексенови слоеве чрез ултразвукова пулверизация от воден разтвор.

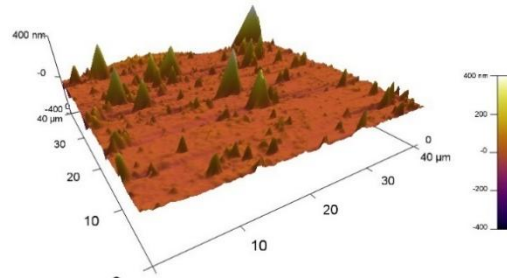
Отлагани са слоеве от емексен (титанов карбид – Ti_3C_2), разтворен във вода, върху стъклени и силициеви пластини, покрити със слой от SiO_2 . Силициевата подложка е термично окислена, за създаване на слой силициев диоксид с контролирана чистота и параметри, за да се изолира влиянието на легиращите примеси в обема на пластината върху електрическите измервания. Оптимизирани са дозирането на разтвора и налягането на носещия газ, при постоянни скорост на носещата глава и разстояние на носещата глава от подложката, като условия, които оказват най-силно влияние. Началната температура на държателя на подложките е избрана 130 °C, за да изпарява водата бързо. Тази температура е установена като оптимална за осигуряване на адекватно свързване на частиците и за избягване на агломерация. Налягането на носещия газов поток е намалявано от 0,05 PSI до 0,02 PSI, където се получава контролирано доставяне на пулверизирания разтвор до

подложката, без силно влияние върху температурата на подложката. Скоростта на доставяне на разтвора е регулирана и фиксирана на 0,2 ml/min, за да има време разтворителят да се изпари от подложките. За определяне на ефективната грапавост на слоевете на атомно ниво, те бяха изследвани чрез атомно силова микроскопия. От АСМ изследванията, и измервания на листови съпротивления на емексеновите слоеве (Фиг. 4.8. б) е установено, че оптималните условия за отлагане са дозиране от 0,15 ml/min, температура 130 °C и налягане на носещия газов поток 0,02 PSI. АСМ на слой получен при неоптимизирани условия е показан на Фиг. 4.9 б).



б)

Фигура 4.8. а) 2D и б) 3D АСМ изображение на повърхност на образец 2. Ефективна грапавост RMS = 16.96 nm.



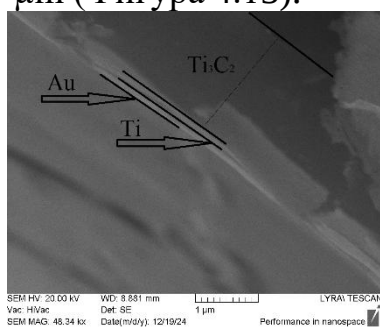
б)

Фигура 4.9. 2D (вляво) и 3D (вдясно) АСМ изображение на повърхност на образец 3. Ефективна грапавост RMS = 34.57 nm.

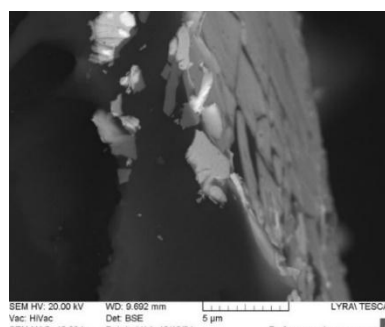
Стъклените подложки са установени като неподходящи, тъй като при нито едно от условията на отлагане и последващо отгряване не беше успешно измерването на листово съпротивление на слоевете.

4.2. Микроскопски изследвания на контакти между емексени и метал.

За получаване на повече информация за слоевете и взаимодействието между емексени от титанов карбид и метали, чрез СЕМ бяха изследвани контакти, изградени между емексен от титанов карбид, титан и злато ($\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Ti}/\text{Au}$). На Фиг. 4. 11 се вижда, че резултантният слой е равномерен. При система от $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Al}/\text{Au}$ се наблюдава разделяне на слоя на „люспи“ с размер от около 4 μm (Фигура 4.13).



Фигура 4.11. СЕМ на напречен разрез на система $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Ti}/\text{Au}$.



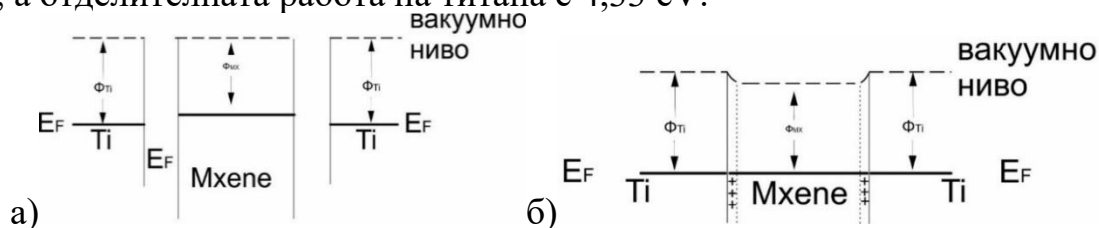
Фигура 4.13. СЕМ на система $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Al}/\text{Au}$.

4.3. Изграждане и изследване на хеморезистивен сензор с чувствителен слой от емексени.

4.3.1. Отлагане на електроди и изследване на контактните параметри.

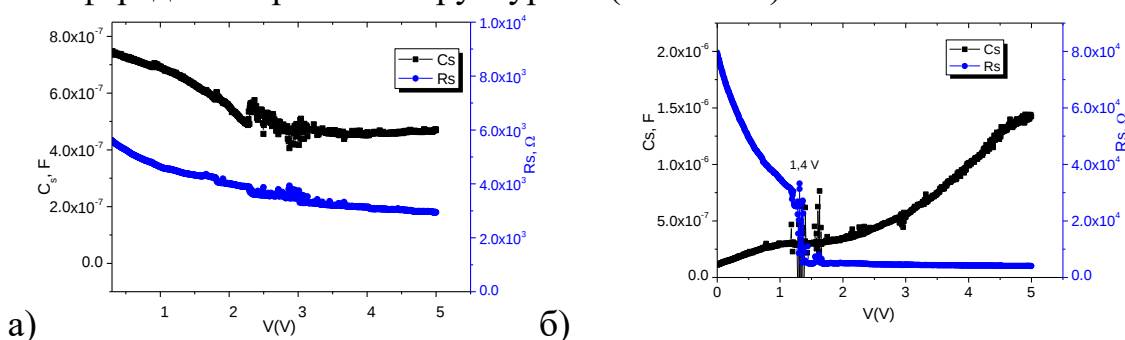
Отлагане на металните слоеве е проведено върху емексеновите слоеве с най-стабилно листово съпротивление, които са получени при оптималните условия на отлагане. При създаване на омичен контакт, когато отделителните

работи между емексена и титана са близки, не се оформя обединен слой с достатъчна широчина, за да влияе на преноса на заряд през контактите (Фиг. 4.15). Отделителната работа на емексена след отгряване при 200 °C е 4,2 eV [114], а отделителната работа на титана е 4,33 eV.



Фигура 4.15. Енергийни нива на структурата: а) преди контактуване на емексените с титанови електроди, б) след контактуване и създаване на омичен контакт. Φ_{Ti} и Φ_{MX} са отделителни работи на титана и емексена, съответно.

За реализиране на двете метализационни системи са използвани стандартните за микроелектронното производство вакуумни процеси за нанасяне на тънки слоеве – за титана вакуумно катодно разпрашване, а за алуминия – вакуумно термично изпарение. За характеризиране на вида на преходите и контактните явления на границата електрод/емексен, са снети волт-фарадните криви на структурите (Фиг. 4.17).



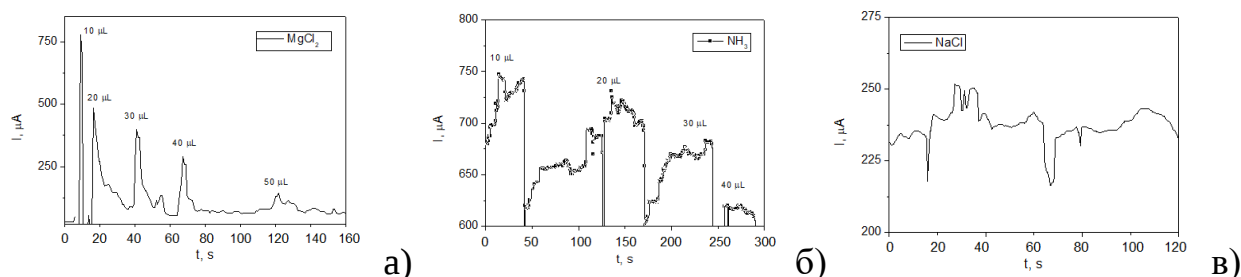
Фигура 4.17. C-V криви и контактно съпротивление за сензорната структура с: а) Ti електроди и б) Al електроди.

C-V кривата от Фигура 4.17 а) не се характеризира с инфлексна точка, което предполага липса на обединена зона и изкривяване на плоските зони от енергийната диаграма на материалите. Това е основание да се смята, че между титана и емексена се формира омичен контакт без преход и напрежение на отпушване. При алуминиевия контакт се наблюдава преход на отпушване при напрежение $\sim 1,4$ V, където се формира обединена зона на прехода метал/емексен, както се вижда от промяната на хода на зависимостите на преходния капацитет и контактното съпротивление, изобразени на Фиг. 4.17 б).

4.3.2. Изследване на реакцията на изградените сензорни структури с емексени към определени съставки в човешката пот.

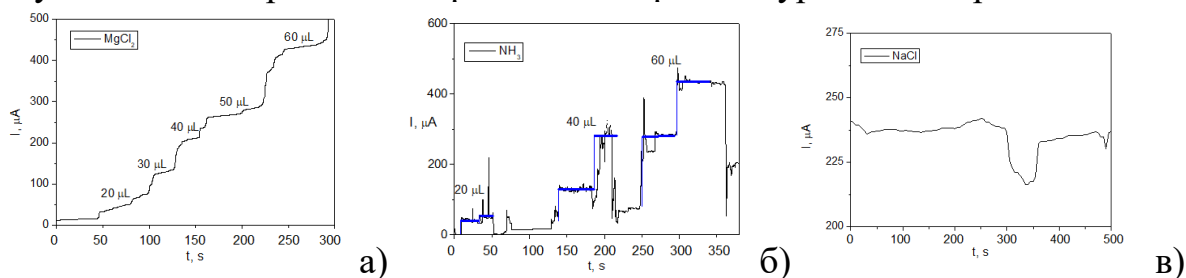
За апробация на функционалността на така формирания преход Ti/Ti_3C_2 , е изследвана възможността хемирезистор с такъв преход да регистрира вещества, съдържащи се в човешката пот. В състава на потта влизат вещества като NaCl, $MgCl_2$, CaCl, KCl, глюкоза, амоняк, етанол и др. Техните количества и съотношения зависят от редица фактори на индивида, като години, пол, раса, здравословно състояние. В настоящото изследване, за първи път се представят

резултати от отклик на сензор на базата на МХе_п, регистриращ в реално време стойността на NaCl, MgCl₂ и NH₃. За клинично здрав човек на средна възраст, типичните стойности на тези параметри са дадени в литературата [115]. Като индикация за промяна на съпротивлението на чувствителния слой от емексени поради въздействието на накапаните разтвори, е измерван токът при постоянно напрежение от 1 V с помощта на разработената сондова установка. Резултатите за хеморезистор с емексен и титанови контакти са показани на Фиг. 4.18.



Фигура 4.18. Отклик на хеморезистивния сензор с титанови контакти при въздействие с различни количества на: а) MgCl₂, б) NH₃, в) NaCl.

Сензорната структура е най-чувствителна към MgCl₂, с по-слаба чувствителност към амоняк, а към NaCl няма чувствителност. Откликът на хеморезистор с емексен и алуминиеви контакти в зависимост от накапаните разтвори са показани на Фиг. 4.19. При алуминиевия контакт, както беше отбелязано, се наблюдава преход на отпушване при напрежение 1,4 V. Това е възможната причина за по-дългото време за установяване на стабилен отклик при въздействие с изследваните химични съставки, както и за по-ниската проводимост на структурата (средно ~ 500 μA вместо 750 μA при структура с титанов електрод). Структурите с алуминиев електрод също така са с по-ниска чувствителност, и измерима реакция може да се отчете при количества на веществата над 20 μL (за разлика от титановия електрод – 10 μL). Това доказва хипотезата за формиране на Шотки контакт и невъзможността да се използва алуминиев електрод за хеморезистивна архитектура на сензора.



Фигура 4.19. Отклик на хеморезистивния сензор с алуминиеви контакти при въздействие с различни количества на: а) MgCl₂, б) NH₃ в) NaCl.

Запазва се общата тенденция за най-отчетлива реакция при MgCl₂, последвана от амоняк и липса на чувствителност към NaCl, което е индикация, че технологичният процес на нанасяне на електрода, не променя физико-химичните свойства на чувствителния слой.

4.4. Изводи

Изследванията в областта на преходите метал-емексен ще отворят врати за нови приложения в области, като носима електроника, смарт сензори и дори

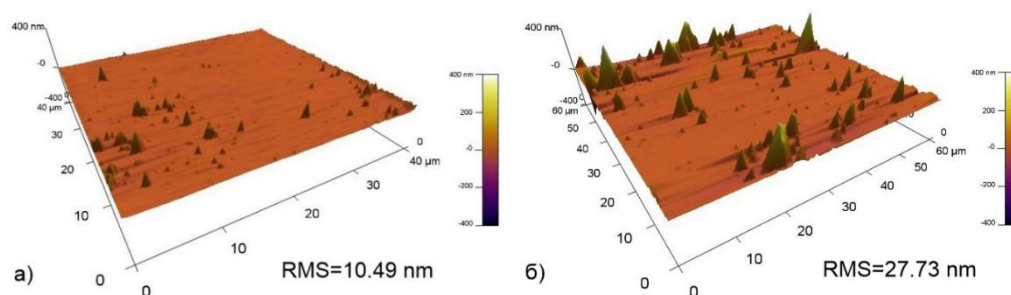
в области на медицината, където се търсят нови решения за неинвазивни анализи на биомаркери. Проведеното изследване има екологичен аспект, с акцент върху устойчивите материали и методи като се гарантира, че новите решения не само предлагат технически предимства, но и свеждат до минимум въздействието върху околната среда.

ГЛАВА 5. МИКРОСКОПСКИ, СПЕКТРОСКОПСКИ И ЕЛЕКТРИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА КОНТАКТНИ ПРЕХОДИ МЕЖДУ МЕТАЛИ И ДИХАЛКОГЕНИДИ НА ПРЕХОДНИ МЕТАЛИ, ОТЛОЖЕНИ ЧРЕЗ УЛТРАЗВУКОВО ПУЛВЕРИЗИРАНЕ

Дихалкогенидите на преходни метали (Transition Metal Dichalcogenide - TMD) представляват уникален клас двумерни наноматериали, известни със своите физични и химични свойства, подходящи за инженерната област, заради възможностите си за приложение в електроника, оптика, катализ и енергийни технологии. Те са потенциално подходящи за изграждане на сензори за анализ на съставките на човешката пот при възможност за проектиране на контактна метализационна система, през която да се извличат измерените сигнали [116]. Сред многото TMD, молибденовият дисулфид (MoS_2) под формата на нанолистчета е един от най-перспективните, благодарение на способността за регулиране на енергийните му нива и лесното му нанасяне и обработка. Отлагане на слоеве от MoS_2 е възможно чрез ултразвуково пулверизиране от воден разтвор. Процесът на метализация е критичен за свързването на MoS_2 с други компонентни структури в електронните устройства. Произвеждането на определен тип контакт (омичен или Шотки) между MoS_2 и метали често е предизвикателство, поради недостатъчната адхезия и високото контактно съпротивление.

5.1. Оптимизация на процеса на отлагане на слоеве от молибденов дисулфид чрез ултразвукова пулверизация от воден разтвор.

За създаване на слоевете от MoS_2 е използвана установката, с която са отлагани слоеве от емексените от воден разтвор, SIANSONIC Ultrasonic Coating System UC330. Поради факта, че разтворът е воден, за осигуряване на бързото му изпаряване, началната температура на държателя е избрана 130 °C. След това са оптимизирани дозирането на разтвора и налягането на носещия газ. За подложки са използвани силициеви пластини покрити със силициев диоксид. Достатъчно бързо изпаряване на разтвора, като спират да се формират по-големи капчици върху подложката, е установено, когато дозирането е намалено от 0,5 до 0,3 ml/min. Налягането на носещия газов поток е намалено от 0,05 до 0,02 PSI - стойност, при която се не наблюдават дефекти на формирания слой като линии, които са получени поради натрупването на частиците и допълнително охлаждане на подложките от този поток. За изследване на повърхността на получените слоеве, са направени анализи чрез АСМ, подобни на тези за слоевете емексени (съответните стойности на ефективна грапавост, са показани на Фиг. 5.2).

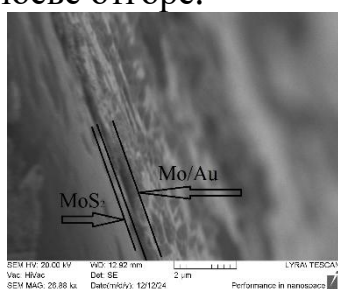


Фигура 5.2. АСМ и ефективни стойности на грапавостта на повърхности на слоеве от MoS_2 , получени при дозиране от: а) 0,2 ml/min и б) 0,3 ml/min.

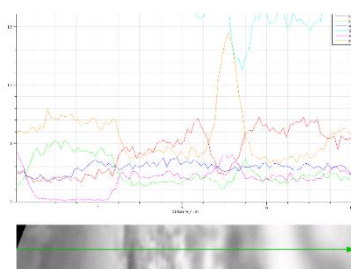
5.2. Микроскопски и спектроскопски изследвания на контакти между MoS_2 и метали.

Молибденови електроди са отложени чрез вакуумно разпръскване върху MoS_2 за създаване на омичен контакт. Върху молибденовите слоеве са отложени златни чрез вакуумно термично изпарение. Ролята на златните слоеве е да осигурява добри бондове при процеса на корпусиране. От СЕМ изображението (Фиг. 5.3.) се виждат получените слоеве от MoS_2 , молибден и злато. Дебелината на всичките слоеве заедно е 900 nm. От снимките се вижда, че слойът от MoS_2 е равномерен, тъй като не се наблюдават силни неравномерности в последния златен слой. От елементния анализ на напречния разрез (Фиг. 5.4), се вижда границата на подложката, където сигналът от кислорода (зеленият цвят) рязко намалява. Сигналът от кислорода се дължи на SiO_2 подложката.

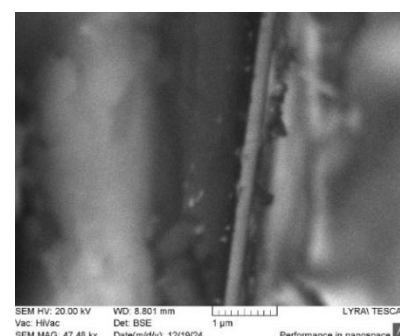
Никелови електроди са отложени чрез вакуумно разпръскване за създаване на Шотки контакт. Изследванията бяха проведени с цел да се установи присъщ ли е ефектът на дифузия на никела в молибденовия дисулфид [50], поради излагането на прехода на температурата на плазмата по време на вакуумното разпръскване. СЕМ на напречния разрез на системата от $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{Ni}$ е показана на Фиг. 5.7, където не се виждат ясно границите между слоевете. Вижда се границата между подложката от SiO_2 и отложените слоеве отгоре.



Фигура 5.3. СЕМ снимка на напречен разрез от система $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{Mo}/\text{Au}$.



Фигура 5.4. EDX анализ на напречен разрез на система $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{Mo}/\text{Au}$.

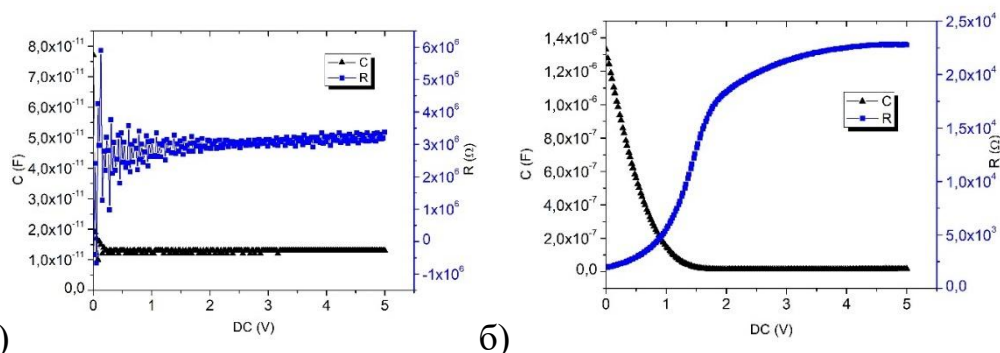


Фигура 5.7. СЕМ на напречен разрез на структура $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2/\text{Ni}$.

5.3. Изследване на контактните параметри на преходите MoS_2 /метал.

За изследване на контактните параметри между метали и MoS_2 , електроди са отложени върху слоевете получени чрез оптималните условия. Избраните метали за електроди са молибден (Mo) и никел (Ni). Mo е избран за изграждане на омичен контакт, поради факта че разликата между

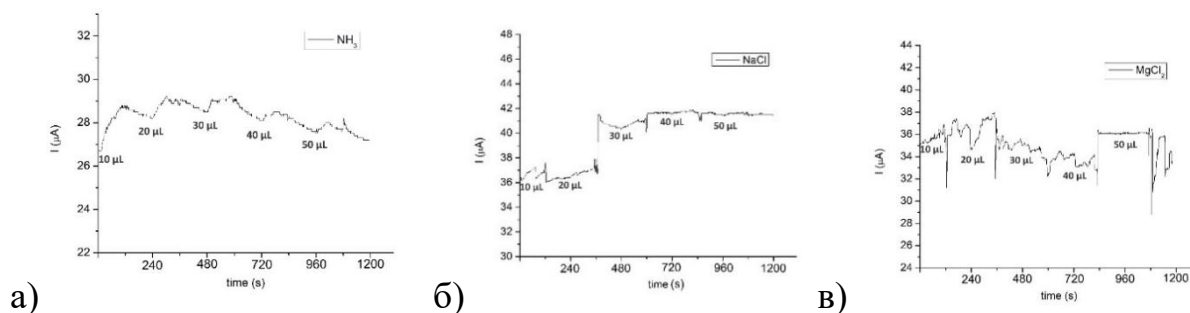
отделителните работи на Mo (4,6 eV) и MoS₂ (4,47 eV [130]) е малка (само 0,13 eV) и не се очаква формиране на обеднена зона с достатъчна ширина на интерфейса, за да служи като контактна потенциална бариера на прехода за токоносителите. За създаване на Шотки контакт е избран Ni, тъй като отделителната му работа е 5,01 eV и разликата с отделителната работа на MoS₂ е 0,54 eV. Зависимостите на капацитета и съпротивлението на контактите от приложеното напрежение, които потвърждават типа на контактите, са показани на Фиг. 5.9.



Фигура 5.9. Зависимости на капацитет и съпротивление от приложеното напрежение за контакти: а) Mo/MoS₂ и б) Ni/MoS₂.

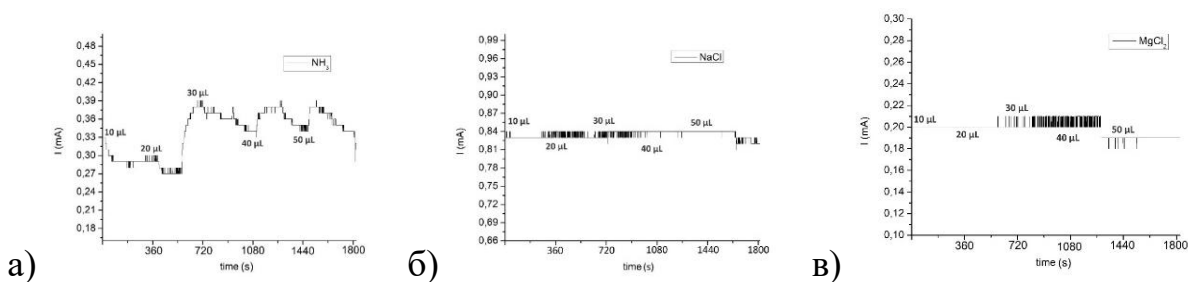
5.4. Тестване на реакцията на изградените сензорни структури с MoS₂ към определени съставки в човешката пот.

Измерванията на реакцията на сензорните структури с чувствителен слой от MoS₂ към съставките в човешката пот са проведени подобно на тези с чувствителен слой от емексен. Зависимостите на тока през сензорните структури с Mo електроди в зависимост от количеството разтвор, са показани на Фиг. 5.10.



Фигура 5.10. Отклик на хеморезистивния сензор с молибденови контакти при въздействие с различни количества на: а) NH₃, б) NaCl и в) MgCl₂.

Структурата с молибденови електроди показва най-силна чувствителност към NH₃, с време на реакция от 90 s за 10 μL което се намалява с увеличаване на количеството разтвор. Времето за възстановяване е 100 s за 10 μL и се увеличава с увеличаване на количество разтвор. Структурата не показва стабилна реакция към NaCl и MgCl₂. За сензорните структури с никелови електроди беше установено по-дълго време на стабилизация, поради което периодът на накапване и премахване на разтворите е увеличено на 180 s. Зависимостите на тока към различните количества разтвори на NH₃, NaCl и MgCl₂ са показани на Фиг. 5.11.



Фигура 5.11. Отклик на хеморезистивния сензор с никелови контакти при въздействие с различни количества на: а) NH_3 , б) NaCl и в) MgCl_2 .

Структурите с никелови електроди имат по-висок праг на чувствителност, поради факта че за създадените Шотки контакти трябва определено напрежение да се отпуснат.

5.5. Изводи

Върху MoS_2 бяха отложени молибденови и никелови електроди, като омичен контакт за молибдена и Шотки контакт за никела беше потвърден. Беше установено отрицателно влияние на Шотки контактите върху чувствителността и времената на реакция на изработените хеморезистивни сензорни структури, както и нуждата от допълнителни изследвания за допълнителен бариерен послой под никеловите контакти.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. За първи път са изследвани възможностите за създаване на контакти между карбин и различни метали чрез използване на вакуумни процеси за отлагане на метални слоеве и изследвано е влиянието на отгряването и бондирането на металните контакти, върху микроструктурата и елементния състав на прехода метал/карбин и е разработена многослойна метализация с никелов бариерен слой за предотвратяване на дифузия на паладиеви частици в карбина.
2. Изследван е типът на контакта на карбин със злато, паладий и алуминий, като са открити нови взаимовръзки между температурата, големината и честотата на електрическото поле върху електрическото поведение, характеристики и параметри на карбоновите преходи с различните метали.
3. Разработена е технология за бондиране на паладиеви и сребърни слоеве върху карбин и са оптимизирани параметрите на бондирането до получаване на здрави бондиращи връзки с контролируеми и повторяеми параметри.
4. Изградени са преходи между емексен слоеве от титанов карбид, отложени чрез ултразвуково пулверизиране и металните слоеве титан и алуминий. Изследван е електрическият характер на контактите и е получена информация за механизмите на формиране на омични и Шотки контакти към съвременен наноматериал, важна за инженерното проектиране на сензори за биомедицината.
5. Изследвани са преходите, формирани между слоеве молибденов дисулфид и метални покрития от молибден и никел, като е получена информация за механизма на формиране на омични и Шотки преходи към съвременен двумерен наноматериал и тяхното електрическо поведение.

ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Разработена е методика за снемане на волт-амперните характеристики на преходи метал/карбинов наноматериали с иглена сондова установка по метода на предавателната линия с автоматизирано снемане на данни за електрическото поведение на преходите.
2. Изработени са фотошаблони за права и обратна фотолитография за структуриране на метални слоеве с топологии, които са необходими за определяне на контактно съпротивление между метал и полупроводник, независимо от конкретните изследвани материали (т.е. ще могат да се използват за други видове тестови образци).
3. Оптимизирани са условия на отлагане на емексен (титанов карбид) и дихалкогенид на преходен метал (молибденов дисулфид) чрез адаптирана технология за ултразвуково пулверизиране от воден разтвор, за получаване на слоеве с контролируеми параметри посредством екологично чист процес.
4. Изготвени са хеморезистивни структури и е изследвана реакцията им към съставки от човешката пот, с цел доближаване до реално приложение на слоевете в биосензори и оптималната им метализация за подобрена чувствителност.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. **R. Tomov**, M. Aleksandrova, METALLIZATION AND BONDING APPROACH FOR CARBYNE NANOMATERIAL, International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering Issue 57, Volume 15, Number 4, Pages 338-343, 2023 (**Scopus, SJR 0,23**) (40/2=20 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85183101921&origin=resultslist>
2. **R Tomov**, M Aleksandrova, Exploring Gold Contacts on Novel Carbyne-enriched Material, 2023 Международна конференция 46th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE) IEEE Proceedings, докладвана на 46-та ISSE, 2023, 10 – 14 Май 2023 г., Тимишоара, Румъния (**Scopus, Web of Science**). (40/2=20 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85165529171&origin=resultslist>
3. **R. Tomov**, M. Aleksandrova, Overview of the Metallization Approaches for Carbyne-Based Devices, Molecules, Volume 28, Issue 17, 2023 (**Scopus, Web of Science, Q1, IF 4.6**). (40/2=20 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85170350163&origin=resultslist>
4. **R Tomov**, G Kolev, G Dobrikov and M Aleksandrova, Study of bonding parameters with Al and Au wires on Pd and Ag coatings, Journal of Physics, Journal of Physics: Conference Series, Volume 2710, 2024 (**Scopus, SJR 0,18**). Докладвана на международна конференция 23rd International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies 2023 (VEIT 2023), 18 – 22 September 2023, Sozopol, Bulgaria. (40/4=10 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85186140906&origin=resultslist>
5. **R. Tomov**, Detection of Harmful Gasses Using Composites with MXene Nanomaterials, Current Trends in Biomedical Engineering and Biosciences 2024; 22(4): 556099. (20/1=20 т.)
6. **R. Tomov**, V. Strijkova, V. Katrova, and M. Aleksandrova, Investigation of Spray-Coated Titanium Carbide MXene Thin Films and Their Application in Biosensors – 2024 XXXIII International Scientific Conference Electronics (ET), Sozopol, Bulgaria, 2024, pp. 1-6 (**Scopus**). (40/4=10 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85209225132&origin=resultslist>
7. **R. Tomov** and M. Aleksandrova, "Spray-deposition of MoS2 Thin Films and Their Application in Biosensors," 2024 5th International Conference on Communications, Information, Electronic

and Energy Systems (CIEES), Veliko Tarnovo, Bulgaria, 2024, pp. 1-5 (**Scopus**). (40/2=20 т.)
<https://ieeexplore.ieee.org/document/10811418>

8. Tomov, R., Aleksandrova, M., Palladium Films as Electrodes on Carbyne-Based Devices, 2023 IEEE 33rd International Conference on Microelectronics, MIEL 16-18 October 2023, Nis, Serbia (**Scopus**) (40/2=20 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85183814763&origin=resultslist>

9. Tomov, R., Aleksandrova, M., Improving Gold and Palladium Ohmic Contacts of Carbyne-Based Devices, Journal of Circuits, Systems and Computers, 2024, 2441001 (**Scopus, SJR 0.3**). (40/2=20 т.) <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85202833831&origin=resultslist>

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНАТА В АВТОРЕФЕРАТА ЛИТЕРАТУРА

[18] U. Hilleringmann, (2023). Metallization and Contacts. In: Silicon Semiconductor Technology. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2023.

[23] Z. Wang, X. Wu, S. Yang, J. Yao, X. Shen, P. Gao, X. Yao, D. Zeng, R. Li, W. Hu, Boosting the mobility of organic semiconductors through strain engineering, *Science China Materials*, Volume 67, pp. 665-671, 2024.

[24] B. Pan, J. Xiao, J. Li, P. Liu, C. Wang, G. Yang, Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon, *Sci. Adv.*, Volume 1, 1500857, 2015.

[26] C. Liu, Y. Xu, Y. Noh, Contact engineering in organic field-effect transistors, *Materials Today*, Volume 18, Issue 2, pp. 79-96, 2015

[27] K. Chaudhuri, Z. Wang, M. Alhabeib, K. Maleski, Y. Gogotsi, V. Shalaeve, A. Boltasseva, Optical Properties of MXenes, Springer, Cham., Y. (eds) 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes), pp. 327-346, 2019.

[28] M. P. Bilibana, Electrochemical properties of MXenes and applications, *Advanced Sensor and Energy Materials*, Volume 2, Issue 4, 100080, 2023.

[31] S. Mohammadi, S. Ahmadi, H. Navid, R. Azadvary, M. Ghafari, Z. Sanaee, M. Moeini, High-capacity freestanding supercapacitor electrode based on electrospun $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/PANI/PVDF composite, *Heliyon*, Volume 10, Issue 22, e40482, 2024.

[32] İ. Duygun, B. Küçükelyas, A. Bedeloğlu, Structurally integrated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/cotton fabric electrodes for supercapacitor applications, *Materials Research Bulletin*, Volume 180, 113042, 2024.

[33] L. Wang, Z. Xiao, X. Yao, X. Yu, S-T. Tu, S. Chen, Pt= Pd separation modified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for hydrogen detection at room temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 48, Issue 77, pp. 30205-30217, 2023.

[34] Y. Hou, F. Yan, X. Bai, X. Wei, L. Chen, Y. Fu, Designing advanced 0D/2D heterojunctions of N, S-co-doped carbon dots/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets in electrochemical sensor applications, *Ceramics International*, Volume 50, Issue 7, Part A, pp. 10735-10745, 2024.

[35] Q. Han, Z. Wu, Y. Zhou, Y. Lei, B. Nie, L. Yang, W. Zhong, N. Wang, Y. Zhu, Accelerating carrier separation to boost the photocatalytic CO_2 reduction performance of ternary heterojunction Ag- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /ZnO catalysts, *RSC Advances*, Volume 14, Issue 20, pp. 13719-13733, 2024.

[36] Yang, Z. Deng, G. Xia, Y. Lu, J. Shi, Y. Zheng, J. Kuang, W. Cao, In situ synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ for efficient photocatalytic removal of NO_x , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 706, 135767, 2025.

[42] https://cleanroom.byu.edu/contact_resistance

[50] T. N. Walter, K. A. Cooley, A. C. Domask, S. E. Mohny, Nickel diffusion into MoS_2 and the effect of annealing on contact resistance, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 107, 104850, 2020.

[84] N. Kumar, S. Chand, Analysis of rectifying metal-semiconductor interface using impedance spectroscopy at low temperatures, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 599, 412547, 2020.

- [101] N. Ahmad, S. Rasheed, A. Mohyuddin, B. Fatima, M. I. Nabeel, M. T. Riaz, M. Najam-ul-Haq, D. Hussain, 2D MXenes and their composites; design, synthesis, and environmental sensing applications, *Chemosphere*, Volume 352, 141280, 2024.
- [107] M. Liu, J. Wang, P. Song, J. Ji, Q. Wang, Metal-organic frameworks-derived In₂O₃ microtubes/Ti₃C₂T_x mxene composites for NH₃ detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 361, 131755, 2022.
- [109] S. Kumar, NKumari, and Y. Seo, MXenes: Versatile 2D materials with tailored surface chemistry and diverse applications, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 90, pp.253-293, 2024.
- [110] Мария Александрова, Оптимизиране на интерфейси при молекулни оптоелектронни структури, Дисертационен труд, ТУ-София, 2010.
- [116] S. Tajik, Z. Dourandish, F. G. Nejad, H. Beitollahi, P. M. Jahani, A. D. Bartolomeo, Transition metal dichalcogenides: Synthesis and use in the development of electrochemical sensors and biosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 216, 114674, 2022.
- [130] S. Y. Lee, U. J. Kim, J. Chun, H. Nam, H. Y. Jeong, G. H. Han, H. Kim, H. M. Oh, H. Lee, H. Kim, Y-G. Roh, J. Kim, S. W. Hwang, Y. Park, Y. H. Lee, Large Work Function Modulation of Monolayer MoS₂ by Ambient Gases, *ACS Nano*, Volume 10, pp. 6100-6107, 2016.

SUMMARY

Study of multilayer metallization systems in the modern micro- and nanoelectronic devices **Rade Tomov**

New nanomaterials have been developed and their applicability in various devices, such as gas sensors or biomolecule sensors have been explored, with goals of increased sensitivity and clean production. For these goals, it is necessary to study interactions between the nanomaterials and electrodes from various metals, as the electrical contacts (Ohmic or Schottky) are crucial for improving the performance of these devices. This thesis aims to investigate the electrical, structural and elemental properties of contacts between the novel nanomaterials and metals, deposited by conventional methods for the microelectronic industry. Moreover, the physical mechanisms of interaction between the materials are investigated in details and approaches for design and optimization of multilayer metallization systems are proposed.

This work investigates contacts between carbene and different metals (Au, Ag, Pd, Al, Ni/Pd), between MXene Ti₂C₃ and different metals (Ti/Au and Al/Au) and between transition metal dichalcogenide (TMDs) MoS₂ and different metals (Mo and Ni), by microscopy and spectroscopy methods, and electrical characterization, to develop metallization technology for making ohmic or Schottky contacts. The technology was successfully optimized, and problems, such as particles diffusion were solved by using multilayer metallization systems with appropriate blocking underlayer nanocoating. The necessary final step of device packaging related to contact pads bonding was also studied by finding optimal bonding modes to the electrodes, without changing their microstructural nature and electrical behavior. Deposition by ultrasonic atomization from water solution of MXenes and TMDs was optimized, as a clean process where the only by-product is

water vapor. Additionally, chemiresistive sensors were made based on MXenes and TMDs, and their response towards compounds in human sweat measured, to confirm which contact type was the best. The contacts made by the optimized metallization technology were shown to increase the sensitivity of ethanol sensor based on carbyne and sensing of the components in the human sweat based on MXene and TMD.

The experiments and conclusions will help further the development of devices based on these nanomaterials and enhance their commercialization, which was hindered by now due to the lack of knowledge about the proper selection of metal contacts and designing controllable interfaces between metals and sensitive layers.