

На правах рукописи

Фадиль Аббас Тума

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИ-АКТИВНЫЕ ДЕФЕКТЫ
В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.07. – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Кукуев Вячеслав Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник
Захаров Николай Алексеевич

кандидат физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник
Садовская Наталья Владимировна

Ведущая организация: Воронежская государственная
технологическая Академия

Защита диссертации состоится « 30 » мая 2007 года в « 16 » часов на заседании диссертационного совета Д 217.024.01 при ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я.Карпова» по адресу: 105064, Москва, ул.Воронцово поле, 10, НИФХИ им.Л.Я.Карпова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского физико-химического института им.Л.Я.Карпова.

Автореферат разослан « 25 » апреля 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 217.024.01
кандидат физико-математических наук

Лакеев С.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Достижения современной электроники базируются на сочетании развитой теории физики конденсированного состояния с успехами в технологии получения качественных монокристаллов и структур на их основе, в первую очередь, в области пленочной технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Наряду с этой генеральной линией, все большее значение приобретают фундаментальные и прикладные исследования материалов, отличающихся от идеализированных полупроводников и диэлектриков различными по характеру и масштабу пространственно-энергетическими неоднородностями, имеющих сложные профили распределения легирующей примеси и локализованных состояний на гетерограницах, нанокристаллических, аморфных, пористых, (микро)гетерогенных и гетерофазных. Такие материалы и структуры на их основе зачастую обладают рядом уникальных свойств, отсутствующих у их монокристаллических аналогов, что определяет актуальность их изучения и приоритет его прикладного аспекта.

Исследование функциональных гетероструктур с неупорядоченными (нанокристаллическими) полупроводниками формируется в самостоятельное научное направление на стыке нанoeлектроники, сенсорики и полупроводникового материаловедения.

В большинстве современных устройств микроэлектроники активно действующей областью приборов, как правило, является тонкий слой полупроводника, приповерхностная область или граница раздела двух сред. Развитие планарной технологии привело к созданию структур типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). Диэлектрическим слоем может служить весьма широкий круг материалов, включающий оксиды полупроводников и металлов, поэтому часто используют название МОП структуры.

Исследование электрофизических характеристик структур металл-оксид-полупроводник обычно включает измерение их вольт-фарадных характеристик (чаще всего высокочастотных) в случае диэлектрических

оксидных слоев и измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе в случае оксидных слоев, обладающих относительно высокой проводимостью.

С расширением номенклатуры МОП структур различного назначения возрастает интерес к “диэлектрическим” материалам, функциональная реакция которых связана с изменением их электропроводности. Традиционный анализ механизмов токопереноса в структурах с такими материалами, имеющий целью определение величин барьеров на гетерограницах, концентраций собственных носителей заряда и ловушечных центров, основан на измерении статических ВАХ.

Представляя собой основу конструкций большого числа приборов, МДП структуры в то же время являются удобными объектами физических исследований, на которых могут быть выяснены механизмы электронных процессов, протекающих на границах раздела фаз, а также в самих полупроводниках и диэлектриках.

Одной из принципиальных особенностей, характеризующих поверхность полупроводника или диэлектрика, а также границу раздела двух фаз, является изменение энергетического спектра для электронов на поверхности по сравнению с объемом материала. Это различие связано с существованием на поверхности полупроводников (и диэлектриков) поверхностных состояний (ПС), параметры которых могут существенно изменяться при разного рода внешних воздействиях.

Так как для гетерогенных систем зачастую характерен смешанный электронно-ионный механизм проводимости, важное значение приобретает исследование активной и реактивной составляющих проводимости в широком диапазоне частот переменного электрического поля. Сложность и неоднозначность интерпретации результатов приводят к тому, что реальные достижения импедансной спектроскопии пока достаточно скромны и не имеют универсального характера.

Высокая частота измерительного сигнала в ряде случаев позволяет исключить большое число “медленных” электронных процессов в исследуемом материале, поэтому значительная часть представленных в настоящей работе результатов получена с использованием методики высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ). Возможности методики ВФХ в исследовании поверхностных состояний делают ее исключительно важной при изучении полупроводниковых адсорбционных сенсоров, функционирование которых напрямую связано с электронными процессами на поверхности.

Термодинамически стабильные при нормальных условиях стехиометрические фазы высших оксидов металлов, о которых пойдет речь в дальнейшем (WO_3 , ZnO , Al_2O_3), обладают шириной запрещенной зоны более 3 eV и могут быть отнесены к диэлектрическим материалам. Однако типичным дефектом таких материалов является дефицит в анионной подрешетке (кислородной), и в зависимости от степени отклонения от стехиометрии такие оксиды могут отличаться достаточно высокой электронной проводимостью и проявлять полупроводниковые свойства.

Тем не менее, в структурах с гораздо более узкозонным монокристаллическим кремнием они ведут себя как диэлектрики, и при приложении внешнего переменного электрического поля область пространственного заряда (ОПЗ) изменяется преимущественно в кремнии.

На возможность использования в МДП структурах широкозонных полупроводников, толщина которых меньше длины экранирования, в качестве подзатворного диэлектрика указывалось еще в ранних работах.

Цель работы — установление характера протекания электронных процессов в кремниевых МОП структурах с оксидными пленками ZnO и WO_3 и структурах металл-анодный оксид-металл с оксидной пленкой Al_2O_3 в зависимости от природы оксида, дефектности структуры и относительной влажности окружающей среды.

В задачи исследования входило:

1. Определение статических ВАХ структур Al/ZnO/n-Si с вакуумно-конденсированными пленками оксида цинка, анализ механизмов токопереноса и определение параметров электрически активных дефектов.
2. Измерение и анализ ВЧ ВФХ структур Ni/WO₃/n-Si с пленками оксида вольфрама, сформированными термическим оксидированием вакуумно-конденсированных слоев вольфрама на кремнии.
3. Исследование влияния сорбции паров воды на электрофизические характеристики кремниевых МОП структур с аморфными пленками триоксида вольфрама, полученными термическим вакуумным испарением.
4. Получение структур металл-анодный оксид-металл анодированием пленок алюминия, определение их электрофизических и функциональных характеристик в условиях различной относительной влажности.
5. Анализ и определение возможностей ВАХ, ВФХ в качестве методов исследования электронных процессов в МОП структурах.

Научная новизна работы

1. Установлено, что возможными механизмами протекания тока в структуре Al/ZnO/n-Si с вакуумно-конденсированными пленками оксида цинка являются токи, ограниченные пространственным зарядом, и механизм Пула-Френкеля.
2. Предложена структурная модель объемного механизма газовой чувствительности аморфного триоксида вольфрама.
3. Обнаружена особенность вольт-фарадных характеристик МОП структур с поликристаллическим анион-дефицитным триоксидом вольфрама, состоящая в появлении моноэнергетического уровня на фоне непрерывного спектра поверхностных состояний.
4. Установлено, что структурно-стабилизированные аморфные пленки триоксида вольфрама обратимо сорбируют пары воды с заметным изменением электрофизических характеристик – диэлектрической проницаемости и проводимости; адсорбция паров воды не изменяет

зарядовых параметров структуры $Al/a-WO_3/Si$, ее ВЧ ВФХ показывают систематический рост емкости в обогащении с увеличением относительной влажности; зависимость этой емкости от относительной влажности отражает вид изотермы адсорбции паров воды для аморфного триоксида вольфрама.

5. Анодные оксидные пленки на алюминии способны обратимо сорбировать воду из окружающей атмосферы. При этом изменяются все основные электрофизические характеристики пленок. Изменение же емкости МДМ структуры с анодной оксидной пленкой Al_2O_3 с $14 \div 17$ пФ до ~ 950 пФ при варьировании относительной влажности от 0 % до 100 %, соответственно, более, чем на порядок превосходит аналогичные изменения, которыми характеризуются структуры с нанокристаллическими пленками триоксида вольфрама.

Практическая значимость исследований

1. Исследованные электрофизические характеристики структуры ZnO/Si могут быть полезны при разработке газовых сенсоров и оптоэлектронных устройств.
2. Структурно-стабилизированные аморфные пленки триоксида вольфрама и кремниевые гетероструктуры на его основе могут быть использованы в качестве активного элемента газовых и химических сенсоров с объемным механизмом чувствительности к кислороду, водороду и водородсодержащим газам.
3. Конденсаторные структуры с пленками $a-WO_3$ и анодными оксидными пленками Al_2O_3 могут быть использованы в качестве сенсоров влажности емкостного типа, имеющих достаточно высокие чувствительность и быстродействие, а также как инструмент исследования сорбционных и диффузионных характеристик этих материалов, отличающийся высокой чувствительностью и локальностью анализа.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования механизмов токопереноса в структуре Al/ZnO/n-Si с вакуумно-конденсированными пленками оксида цинка.
2. Результаты исследования вольт-фарадных характеристик кремниевых МОП структур с поликристаллическими пленками WO₃, полученными термоокислением металла; особенности в спектре поверхностных состояний нестехиометрических слоев.
3. Результаты исследования влияния сорбции паров воды на электрофизические характеристики кремниевых МОП структур с аморфными пленками WO₃, полученными термическим напылением.
4. Результаты исследования влияния сорбции паров воды на электрофизические характеристики МДМ структур с аморфными пленками Al₂O₃, полученными окислением алюминия в гальваностатическом режиме.

Личный вклад автора Основные экспериментальные данные, включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы были представлены, докладывались и обсуждались на 12 Международной научно-технической конференции “Радиолокация, навигация, связь” (Воронеж, 2006); VII Международной научно-технической конференции “Кибернетика и высокие технологии XXI века” (Воронеж, 2006); Всероссийской научно-практической конференции “Современная химия. Теория, практика, экология” (Барнаул, 2006); III Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах” (Воронеж, 2006).

Публикации По теме диссертации опубликованы две статьи, материалы двух конференций и тезисы двух докладов.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, четырех глав, раздела “Основные результаты и выводы” и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы, включая 38 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 101 библиографическую ссылку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, описаны цель работы и задачи, которые в ней решались, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе дается аналитический обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены основные физические механизмы переноса носителей заряда в твердых телах: токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ); токи, определяемые надбарьерной (Шоттковской) эмиссией; объемный механизм Пула-Френкеля – усиленная электрическим полем ионизация примесных центров; туннельное прохождение электронов через тонкие слои изоляторов и полупроводников; прыжковая проводимость по примесям в полупроводниках.

Показано, что нанокристаллических металлоксидных пленках прямые структурные методы исследования фазо- и дефектообразования оказываются неэффективными при малой толщине пленок (< 500 нм). Косвенные электрофизические методы позволяют получать информацию не только о механизмах переноса носителей заряда, но и об определяющем эти механизмы строении пленок: природе и концентрации примесных центров, величине областей пространственного заряда, т.е. глубине реальной поверхности нанокристаллов.

Вторая глава посвящена результатам исследования статических вольт-амперных характеристик МОП структур с нанокристаллическими пленками

оксида цинка Al/ZnO/n-Si. Предварительно дан краткий анализ и общая характеристика основных физических свойств оксида цинка.

Получение пленок ZnO на подложках монокристаллического кремния с удельным сопротивлением 4 Ом·см проводили методом реактивного ионно-плазменного распыления в среде кислорода при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ торр, напряжении на катоде 4 кВ и токе 60 мА.

Для всех исследованных образцов измеренные ВАХ строили в координатах $\ln j - U$, $\ln j - \ln U$, $\ln j - U^{1/4}$, $\ln j - E^{1/2}$, соответствующих основным предполагаемым механизмам токопереноса. Для отдельных структур экспериментальные данные не спрямляются ни в одних координатах, или угловые коэффициенты линейных участков не соответствуют теоретическим. В таких случаях невозможно говорить о преобладании какого-то одного механизма токопереноса. Несмотря на существенный разброс индивидуальных характеристик образцов, можно выделить некоторые систематические особенности.

Типичная ВАХ структуры, снятая при прямом и обратном смещении (при прямом смещении положительное напряжение подавалось на Al контакт со стороны оксида цинка, т. к. кремний n-типа) показывает на значительное различие в величинах прямого и обратного токов, которое наблюдается при напряжениях, превышающих 1 В.

При прямом смещении ВАХ снята до $U = 1,21$ В (что соответствует напряженности $E = 4,75 \cdot 10^4$ В/см и плотности тока через образец $j = 7,61 \cdot 10^{-6}$ А/см²). В координатах $\ln j - \ln U$ она имеет линейные участки: от 0,06 В ($E = 2,35 \cdot 10^3$ В/см) до 0,61 В $\ln j \sim \ln U$, т. е. выполняется закон Ома; от 0,61 В до 0,85 В (напряженность поля составляет соответственно $2,39 \cdot 10^4$ В/см и $3,33 \cdot 10^4$ В/см) $\ln j \sim 2 \ln U$; затем наблюдается быстрый рост тока – $\ln j \sim \ln U^{7,4}$. Это позволяет предположить, что в данном случае основным механизмом токопереноса является ток, ограниченный пространственным зарядом – ТОПЗ (рис.1).

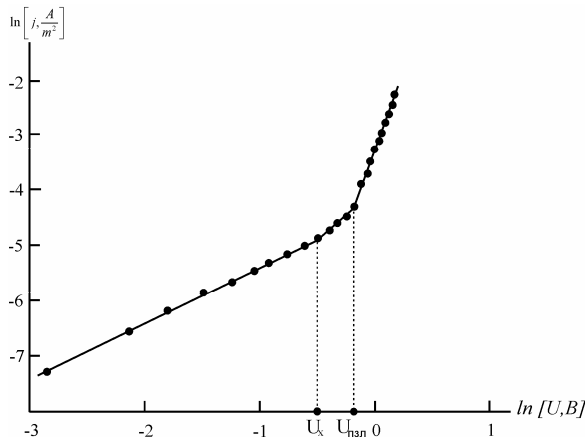


Рис. 1. ВАХ структуры при прямом смещении в координатах ТОПЗ.

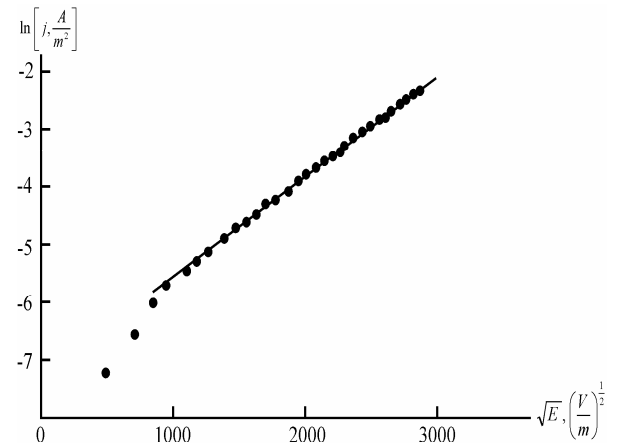


Рис. 2. ВАХ структуры при обратном смещении в координатах Пула-Френкеля.

При обратном смещении ВАХ исследовали до $U=2,04$ В ($E=8 \cdot 10^4$ В/см, $j=8,4 \cdot 10^{-6}$ А/см²). В координатах $\ln j - \sqrt{E}$ она линейна от 0,3 В ($1,18 \cdot 10^4$ В/см) до 2,04 В (рис. 2) с угловым коэффициентом $K_{\text{э}}=1,74 \cdot 10^{-3}$. Отношение $K_{\text{э}}/K_{\text{П-Ф, теор}}=1,17$ и, следовательно, в данном случае можно предположить реализацию механизма Пула-Френкеля.

Из $V_{\text{нзл}} = \frac{eN_t L^2}{2\epsilon}$ с учетом того, что $V_{\text{ПЗЛ}} = 0,85$ В, получаем концентрацию уровней прилипания $N_t = 1,23 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Из $V_x = \frac{4en_0 L^2}{3\theta\epsilon}$ с учетом того, что $V_x = 0,61$ В, получаем концентрацию свободных равновесных носителей тока $n_0 = 5,9 \cdot 10^6$ см⁻³. Эта же концентрация, рассчитанная из омического участка ВАХ, составляет $n_0 = 1,1 \cdot 10^6$ см⁻³.

И, наконец, по формуле $\frac{n}{n_t} = \frac{N}{g N_t} = \frac{N_c}{g N_t} \exp \frac{E_t - E_c}{kT} = \theta$ оценивается глубина залегания уровней прилипания: $E_t = (0,091 \div 0,27)$ эВ.

В третьей главе рассматриваются кремниевые МОП структуры с нанокристаллическими пленками триоксида вольфрама. Дан обзор структурно-энергетических основ функциональных применений аморфных пленок триоксида вольфрама (α -WO₃). Высокая чувствительность

электрофизических и оптических характеристик аморфного триоксида вольфрама к стехиометрии (дефициту в анионной подрешетке и наличию катионов внедрения в структурные пустоты) создает широкие возможности использования этого материала в различных функциональных устройствах: индикаторных приборах, окнах с управляемым светопропусканием, (фото-) электрохимических преобразователях, химических и газовых сенсорах.

Тонкие пленки нанокристаллического WO_3 как материал для полупроводниковых газовых сенсоров сочетают преимущества объемного механизма сорбции, который обеспечивает чувствительность в широком диапазоне концентраций детектируемых газов, с высокой скоростью отклика, характерной для поверхностного механизма, что связано со значительной пористостью пленки и высоким отношением поверхность/объем.

Физическая адсорбция паров воды в $\alpha-WO_3$ приводит к изменению электрофизических свойств пленок оксида, в частности, эффективной диэлектрической проницаемости, которая оценивалась по результатам измерений электрической емкости структуры $Al/\alpha-WO_3/Si$. Частотную зависимость емкости изучали в диапазоне частот от 12 Гц до 100 кГц. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВЧ ВФХ) измеряли на частоте 1 МГц. Различные значения относительной влажности воздуха задавали с помощью насыщенных растворов солей. Тонкие пленки триоксида вольфрама получены термическим испарением в вакууме и прошли цикл термодинамической стабилизации (т.н. «старение») при нормальных условиях. Такие пленки $\alpha-WO_3$ построены из аксиально-деформированных вольфрам-кислородных октаэдров, соединенных вершинами и образующими планарную сетку с размерами субструктурных элементов ~ 5 нм.

Зависимость емкости структуры $Al/\alpha-WO_3/Si$ и, следовательно, диэлектрической проницаемости $\alpha-WO_3$ от частоты переменного сигнала является монотонной. Изменение относительной влажности окружающего воздуха p/p_s от 0 % до 100 % приводит к росту диэлектрической проницаемости $\alpha-WO_3$ в среднем в четыре раза. Рост эффективной

диэлектрической проницаемости связан с внедрением в пленку воды с $\epsilon \approx 81$, которая, по-видимому, располагается в виде микрофазных включений в порах пленки α - WO_3 , а также обусловлен вкладом структурной природы.

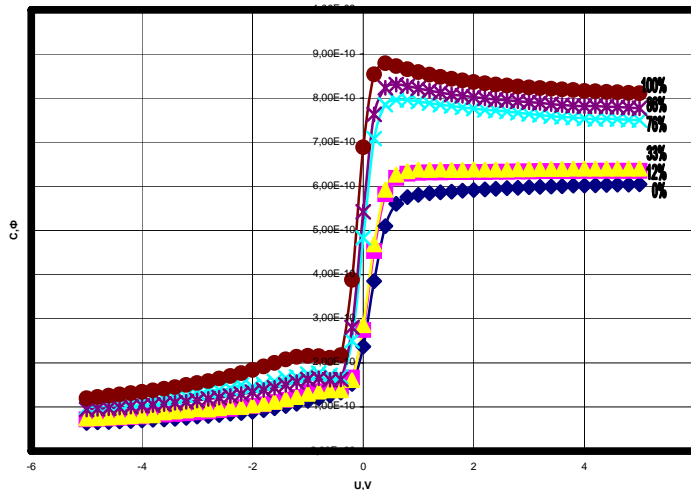


Рис. 3. ВЧ ВФХ структуры $\text{Al}/\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ при различных значениях относительной влажности воздуха.

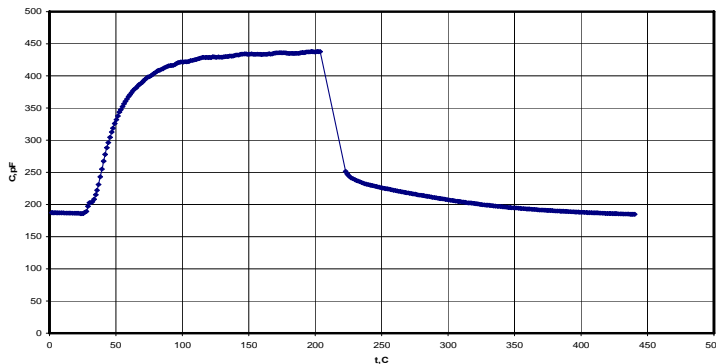


Рис. 4. Кинетика сорбции-десорбции паров воды для структуры $\text{Al}/\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ при нулевом напряжении смещения.

(в области обогащения). Главным образом это связано с сорбцией паров воды в объеме слоя оксида и возрастанием диэлектрической проницаемости.

Кинетика отклика сенсора на изменение относительной влажности воздуха от 0% до 100%, показанная на рис. 4, имеет двухстадийный характер. Быстрая реакция связана с сорбцией/десорбцией паров воды на доступной

Для минимизации последнего к качеству рабочей частоты выбрали 1 МГц. На высокой частоте имеет место улучшение кинетики отклика сенсора влажности.

ВЧ ВФХ имеют вид, типичный для МОП структуры с пленками α - WO_3 стехиометрического состава (рис. 3).

Диэлектрическая проницаемость сухих пленок α - WO_3 составляет $\epsilon \approx 50$. Увеличение относительной влажности сопровождается ростом емкости при положительном смещении

поверхности $\alpha\text{-WO}_3$, а медленная определяется диффузионным переносом молекул воды в объеме оксида под затворным электродом. В целом, время отклика менее пяти минут является достаточно высоким для микроэлектронных сенсоров влажности.

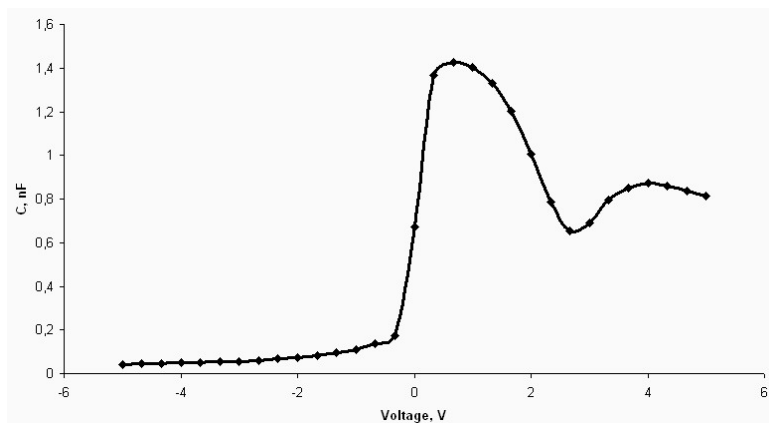


Рис. 5. ВЧ ВФХ структуры Ni/WO_x/Si. Толщина исходной пленки вольфрама 400 нм. Термообработка в потоке кислорода при температуре 825 K в течение 1 часа.

Тем не менее, ВЧ ВФХ структур Ni/WO_{3-x}/Si (рис. 5) имеют большое сходство с ранее изученными, включая особенности в спектре плотности поверхностных состояний.

В работе показано, что присутствие в фазе высшего оксида WO₃ ионов вольфрама пониженной степени окисления (W⁵⁺ и/или W⁴⁺) является характерным электронным дефектом, приводящим к появлению моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний на гетерогранице кремний/оксид. На рис. 5 в пользу существования такого уровня свидетельствует выраженная особенность в области + 1 В. Максимальное значение емкости моноэнергетических поверхностных состояний, равно $q^2 N_t / (4kT)$, где q – заряд электрона; N_t – концентрация поверхностных состояний на моноуровне; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, наблюдается при совпадении уровня Ферми на поверхности кремния с энергетическим положением моноуровня.

В отличие от вакуумной конденсации аморфного триоксида вольфрама, формирование WO_{3-x} оксидированием пленки металла на кремнии приводит к образованию многофазных слоев поликристаллических оксидов с широким диапазоном локальной

Плотность этих состояний для структуры Si/WO_{3-x} имеет величину порядка 10¹¹ см⁻². Таким образом, кремниевые МОП структуры с поликристаллическими пленками оксида вольфрама отличаются достаточно высоким качеством зарядовых характеристик границы раздела полупроводник/оксид, сопоставимым с параметрами структуры Si/SiO₂.

Четвертая глава посвящена анализу поведения структур МДМ с нанокристаллическими пленками оксида алюминия в условиях различной относительной влажности. Для анодирования алюминия использовали методику, основанную на синхронной скоростной регистрации потенциала и плотности тока в пределах до 0,02 сек. Режим анодирования – гальваностатический.

Толщина оксидных слоев составляет порядка 1 – 5 мкм в зависимости от режима и времени анодирования. Толщину определяли методом растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6380LV) по вторично-электронным изображениям поперечных сечений пленок. При этом поверхность анодной оксидной пленки (АОП) в любом случае не была ровной, а содержала значительное количество микропор разного размера. Происхождение микропор мы связываем прежде всего с наличием дефектов на подложке.

На рис. 6 представлена емкость МДМ структуры с анодной оксидной пленкой Al₂O₃ в зависимости от относительной влажности воздуха p/p₀. Обращает на себя внимание практически линейный характер этой зависимости как при увеличении влажности, так и при ее уменьшении. Возрастание емкости с ростом p/p₀ находит свое объяснение в рамках модели капиллярной конденсации, когда по мере роста адсорбции воды стенки пор в пленке обволакиваются моно-, а затем полимолекулярным слоем адсорбата.

Практически линейная зависимость емкости от влажности свидетельствует, скорее всего, в пользу существенного разброса пор по размерам.

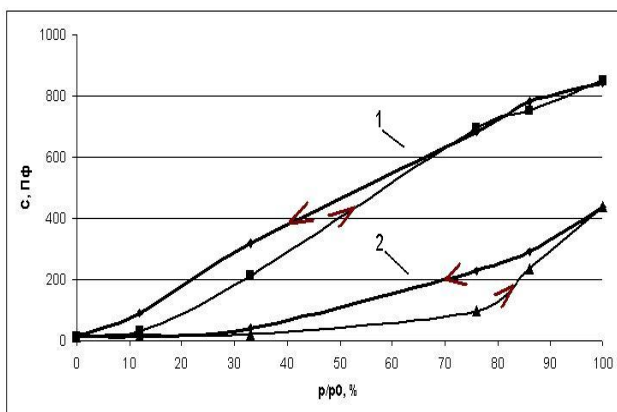


Рис. 6. Зависимость емкости структуры с анодной оксидной пленкой Al_2O_3 от влажности окружающего воздуха для двух оксидных слоев различной толщины:

- 1) толщина слоя Al_2O_3 ~ 1 мкм;
- 2) толщина слоя Al_2O_3 ~ 5 мкм.

100 % влажности. Сравним эти изменения с такими же для триоксида вольфрама, когда отношение емкостей при нулевой и 100 % влажности отличаются немногим более, чем в полтора раза.

Существенное влияние относительной влажности на электрическую емкость АОП на алюминии делает указанные структуры перспективными в плане использования их в качестве датчиков влажности.

Частотная зависимость емкости обнаруживает монотонное уменьшение C с ростом частоты измерительного сигнала. Причем изменение значений тем больше, чем выше относительная влажность окружающего воздуха. В этом поведении нет ничего особенного, за исключением, может быть, немного большего диапазона изменений емкости по сравнению с триоксидом вольфрама. Аналогичными со слоями триоксида вольфрама, мы полагаем, являются и причины, приводящие к уменьшению емкости с частотой: высокие времена перезарядки межфазных границ в пленочной структуре, содержащей сорбированную воду.

В работе показано, что тангенс угла диэлектрических потерь с ростом частоты уменьшается. Потери тем больше, чем выше содержание воды в

Важным обстоятельством для структур с АОП на алюминии является весьма существенное количественное изменение емкости от влажности более, чем на полтора порядка: с 14÷17 пФ до ~ 950 пФ для слоев толщиной порядка 1 мкм. Структуры с более толстыми анодными оксидами алюминия изменяют емкость хотя и в меньших, все же довольно существенных пределах: от тех же значений 14÷17 пФ до 440 пФ при

пленках. Правда, такая закономерность прослеживается только как тенденция.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В то время как прямые структурные методы исследования фазо- и дефектообразования в металлоксидных нанокристаллических пленках оказываются неэффективными при малой толщине пленок (< 500 нм), косвенные электрофизические методы позволяют получать информацию не только о механизмах переноса носителей заряда, но и об определяющем эти механизмы строении пленок: происхождении и концентрации примесных центров, величине областей пространственного заряда, глубине реальной поверхности нанокристаллов, т.е. природе электрически-активных дефектов в нанокристаллических пленках оксидов переходных металлов.

Функциональные свойства кремниевых МОП структур с несобственным оксидом и МДМ структур с анодными оксидными пленками Al_2O_3 существенным образом зависят от фазового состава, микроструктуры и характеристик электрически активных точечных дефектов (в том числе дефектов стехиометрии) оксидных слоев, что в свою очередь определяется технологией их формирования.

Таким образом в работе впервые:

1. Установлено, что возможными механизмами протекания тока в структуре $Al/ZnO/n-Si$ с вакуумно-конденсированными пленками оксида цинка являются токи, ограниченные пространственным зарядом, и механизм Пула-Френкеля. Рассчитанные значения концентрации свободных равновесных электронов в ZnO составляют $(10^6 \div 10^7) \text{ см}^{-3}$. Концентрация ловушечных центров в ZnO лежит в пределах $(1 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а глубина их залегания, отсчитанная от дна зоны проводимости, имеет величину $(0,1 \div 0,3) \text{ эВ}$.

2. Предложена структурная модель объемного механизма газовой чувствительности аморфного триоксида вольфрама.
3. Обнаружена особенность вольт-фарадных характеристик МОП структур с поликристаллическим анион-дефицитным триоксидом вольфрама, состоящая в появлении моноэнергетического уровня на фоне непрерывного спектра поверхностных состояний.
4. Установлено, что структурно-стабилизированные аморфные пленки триоксида вольфрама обратимо сорбируют пары воды с заметным изменением электрофизических характеристик – диэлектрической проницаемости и проводимости; адсорбция паров воды не изменяет зарядовых параметров структуры Al/a-WO₃/Si, ее ВЧ ВФХ показывают систематический рост емкости в обогащении с увеличением относительной влажности; зависимость этой емкости от относительной влажности отражает вид изотермы адсорбции паров воды для аморфного триоксида вольфрама.
5. Установлено, что анодные оксидные пленки на алюминии способны обратимо сорбировать воду из окружающей атмосферы. При этом изменяются все основные электрофизические характеристики пленок. Изменение же емкости МДМ структуры с анодной оксидной пленкой Al₂O₃ с 14÷17 пФ до ~ 950 пФ при варьировании относительной влажности от 0 % до 100 %, соответственно, более, чем на порядок превосходит аналогичные изменения, которыми характеризуются структуры с нанокристаллическими пленками триоксида вольфрама.
6. Показано, что емкостные сенсоры влажности на основе структур Al/a-WO₃/Si и In₃Ga/Al₂O₃/Al характеризуются достаточно высокой чувствительностью и удовлетворительным в практическом плане быстродействием.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Тутов Е.А. Альтернативные оксиды для кремниевых МОП структур / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Е. Тутов, Ф.А. Тума, Е.Н. Бормонтов // Кибернетика и высокие технологии XXI века : VII междунауч. науч.-техн. конф. - Воронеж, 2006. - Т. 1. - С. 258-262.
2. Тутов Е.А. Кремниевые МОП структуры с металлоксидными полупроводниками / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Е. Тутов, Ф.А. Тума, Е.Н. Бормонтов // Радиолокация, навигация, связь : XII междунауч. науч.-техн. конф. - Воронеж, 2006. - Т. 2. - С. 1351-1358.
3. Тутов Е.А. Материаловедческие основы создания абсорбционных химических сенсоров / Е.А. Тутов, В.И. Кукуев, Ф.А. Тума, Е.Е. Тутов, Е.Н. Бормонтов // Ползуновский вестник. – 2006. - № 2-1. – С. 115-120.
4. Тутов Е.А. Механизмы токопереноса в структуре Si/ZnO/Al / Е.А. Тутов, Ф.А. Тума, В.И. Кукуев // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : ФАГРАН-2006 : Материалы конф. - Воронеж, 2006. - Т. 2. - С. 634 -636.
5. Чернышев В.В. Особенности формирования анодных оксидов на тантале и цирконии/ В.В. Чернышев, В.И. Кукуев, Ф.А. Тума, Л.Н. Кораблин // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : ФАГРАН-2006 : Материалы конф. - Воронеж, 2006. - Т. 1. - С. 454 -456.
6. Тутов Е.А. Механизмы токопереноса в структуре Si/ZnO/Al / Е.А. Тутов, Ф.А. Тума, В.И. Кукуев // Конденсированные среды и межфазные границы.-2006.- Т. 8.- № 4.- С.334-340.