

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**ЭФФЕКТ ПОЛЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ  
ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА В КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩЕЙ  
АТМОСФЕРЕ И В АТМОСФЕРЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ  
ЭТАНОЛА И АЦЕТОНА**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки магистратуры 2 курса 203 группы  
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»  
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»  
факультета nano- и биомедицинских технологий

Щербаковой Евгении Александровны

Научный руководитель  
профессор, д.т.н., доцент

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

В.В. Симаков

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой  
профессор, д.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

**Введение.** Одним из важных типов полупроводниковых сенсоров газа являются сенсоры резистивного типа [1]. Сопротивление активного слоя такого сенсора изменяется при появлении в окружающей атмосфере примесей газов или паров, адсорбция которых на поверхности полупроводника создает локализованные состояния донорного или акцепторного типа. Поэтому газ можно обнаружить и идентифицировать, анализируя изменение сопротивления сенсорного слоя. В качестве материала для чувствительного слоя сенсоров широко используются оксиды металлов, в частности, диоксид олова ( $\text{SnO}_2$ ). Разработка методов диагностики этих материалов, а также изучение особенностей применения методов диагностики, разработанных для других материалов полупроводниковой электроники, является актуальной задачей, решение которой должно способствовать развитию материаловедения газочувствительных полупроводников и синтезу современных газочувствительных материалов.

Одним из методов исследования поверхности полупроводника является изучение эффекта поля в структурах типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). Этот метод отработан на структурах кремний-оксид кремния, для него развита теория, позволяющая из результатов исследования вольт-фарадных характеристик структур извлекать важную информацию о материалах и границах раздела фаз [2]. Однако, газочувствительные материалы, в основном, поликристаллические, часто наноструктурированные. По совершенству кристаллической структуры, стехиометрии, уровню дефектности и загрязненности примесями газочувствительные материалы сильно уступают современным монокристаллическим материалам и эпитаксиальным слоям. Более того, газочувствительные пленки, в отличие от эпитаксиальных слоев, могут быть, например, фракталоподобными, что влияет на длину экранирования заряда [3]. Развитие приложений метода эффекта поля к газочувствительным материалам, в том числе, тонким пленкам оксида олова представляет большой интерес не только с научной, но с практической точки зрения.

Целью магистерской работы было изучение эффекта поля в тонкопленочных структурах на основе пленок диоксида олова и выявление влияния паров этанола и ацетона на вольт-фарадные и частотные характеристики МДП-структур на основе тонких пленок диоксида олова.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Сформулировать модель газочувствительной МДП-структуры на основе пленки диоксида олова, помещенной в кислородосодержащую атмосферу.

2) Описать технологию получения образцов. Проанализировать СЭМ-изображения скола сформированного образца, а также оптические изображения поверхности образца.

3) Измерить вольт-фарадные характеристики сформированных структур. На основе анализа полученных характеристик определить уровень легирования газочувствительного полупроводника.

4) Исследовать частотные характеристики сформированных МДП-структур в воздухе и в насыщенных парах этанола. Проанализировать частотную зависимость чувствительности структуры к парам этанола при различных значениях напряжения смещения.

5) С помощью метода главных компонент проанализировать сигналы сенсоров в газовых смесях, содержащих насыщенные пары этанола и ацетона. Провести классификацию сигналов сенсоров в газовых пробах, содержащих насыщенные пары этанола и ацетона. Определить, при помощи измерения каких параметров можно эффективно распознавать атмосферу насыщенных паров этанола и ацетона.

В работе проведены исследования газочувствительных свойств сформированных образцов МДП-структур на основе тонких пленок диоксида олова, в ходе которых была обнаружена чувствительность к насыщенным парам ацетона и этанола при комнатной температуре. Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается достаточным объемом

экспериментальных данных, их комплексным анализом и статистической обработкой.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, общих выводов, списка используемых источников. Работа изложена на 65 страницах машинописного текста и включает 55 рисунков, список использованных источников, содержащий 34 наименования.

### Основное содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования.

**Первая глава** посвящена литературному обзору и анализу моделей газочувствительности при комнатной температуре.

Сформулирована модель газочувствительной МДП-структуры на основе пленки диоксида олова, помещенной в кислородосодержащую атмосферу. Отрицательный заряд на поверхности полупроводника образуется за счет захвата электронов на поверхностных уровнях акцепторного газа. На рисунке 1 представлена зависимость ширины ОПЗ в приповерхностной области полупроводника от давления газа.

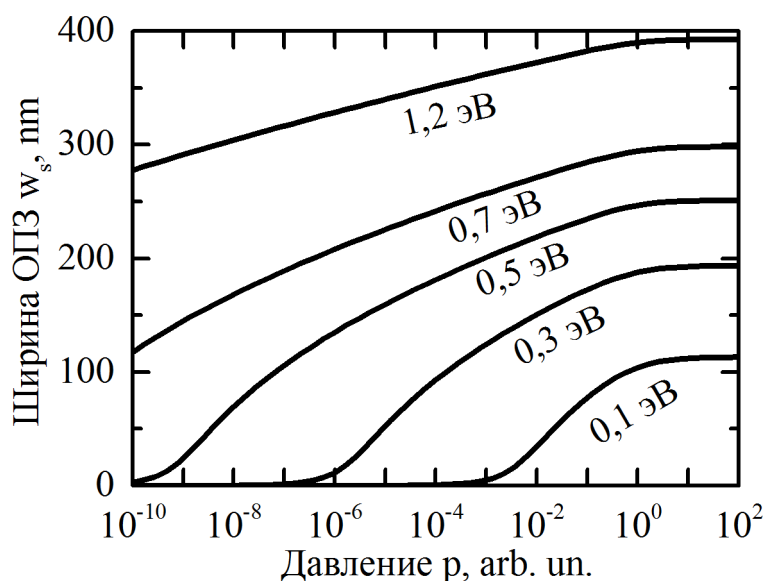


Рисунок 1 – Зависимость ширины ОПЗ на поверхности полупроводника от давления газа

Также следует отметить, что при возрастании глубины залегания поверхностного акцепторного уровня  $E_A$  ширина ОПЗ вблизи поверхности увеличивается.

На рисунке 2 представлена зависимость общей емкости структуры от емкости приповерхностной области полупроводника

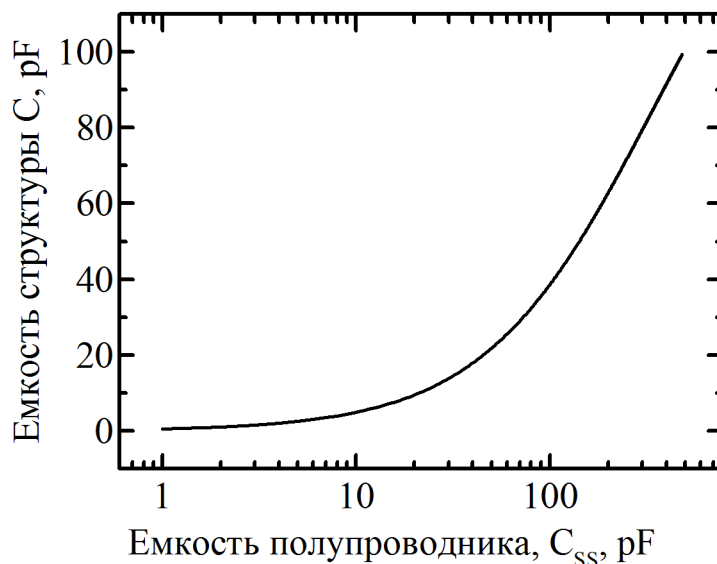


Рисунок 2 – Зависимость общей емкости структуры от емкости приповерхностной области полупроводника

Видно, что с увеличением емкости приповерхностной области полупроводника возрастает общая емкость структуры, так как при взаимодействии поверхности полупроводника с газом-восстановителем происходит увеличение ширины ОПЗ и увеличение емкости полупроводника.

Газочувствительность ( $S$ ) пленки диоксида олова к анализируемым газам определялась как относительное изменение проводимости образца в газовой пробе (формула 1).

$$S = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (1)$$

где  $G$  – проводимость пленки диоксида олова в анализируемой пробе,  
 $G_0$  – проводимость пленки диоксида олова в атмосфере чистого воздуха.

Из анализа данных научно-технических источников установлено, что газочувствительность тонких пленок полупроводниковых материалов зависит

от концентрации вакансий кислорода в материале, которые играют роль доноров в материале n-типа проводимости, а также концентрации адсорбционных центров на поверхности активного слоя сенсора [1].

Было установлено, что поликристаллические слои оксидов металлов с характерными размерами зерен порядка нескольких нанометров при комнатной температуре проявляют газочувствительные свойства, если (i) при комнатной температуре в материале присутствуют неравновесные вакансии кислорода, которые играют роль доноров; (ii) размеры кристаллитов, сравнимые с длиной экранирования Дебая [2].

**Во второй главе было проведено** исследование влияния паров этанола на вольт-фарадные характеристики МДП-структур.

Сформированы газочувствительные образцы, описана их морфология. Проведены АСМ исследования поверхности и скола образцов. Средняя толщина слоя металла составила ~200 нм, слоя диэлектрика ~152 нм. Толщина полупроводника составила ~1 мкм

Методика измерения вольт-фарадных характеристик была апробирована на тестовых структурах – транзисторах IRF-640 с каналами p- и n-типа. Показано, что на графике вольт-фарадной характеристики имеются области, соответствующие аккумуляции носителей заряда, области, соответствующие режиму обеднения и образования ОПЗ в приповерхностной области полупроводника, область, соответствующая режиму инверсии типа проводимости полупроводника [4].

Для исследования полученных образцов была сконструирована оснастка для анализатора импеданса Keysight E4990A RLC.

На рисунке 3 представлен график зависимости емкости структуры от напряжения смещения.

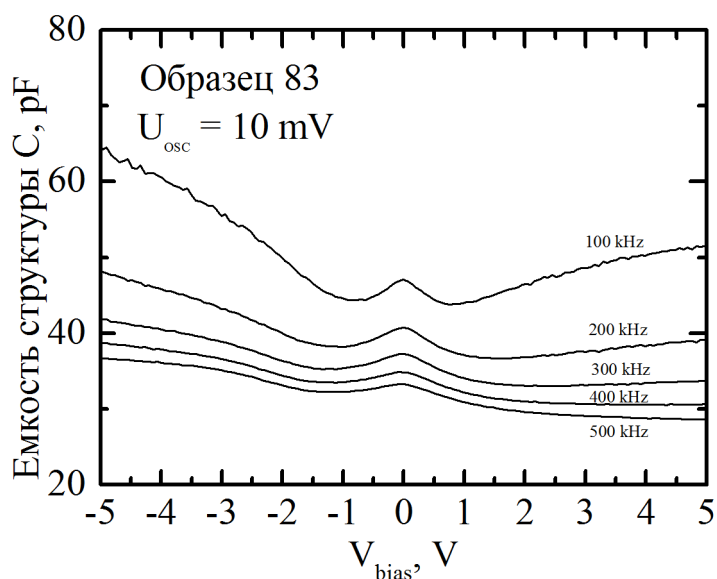


Рисунок 3 – Вольт-фарадная характеристика сформированной МДП-структуры

В области высоких напряжений смещения наблюдается насыщение величины емкости структуры. Емкость диэлектрика при частоте 100 кГц составила 62,5 пФ.

Для определения концентрации мелких доноров в полупроводнике график вольт-фарадной характеристики исследуемой структуры был построен в спрямляющих координатах  $y = 1/C^2$   $x = U$ . Аппроксимируя экспериментальные данные прямой линией, можно определить концентрацию доноров и встроенный потенциал р-п перехода [5]. Так как при различных напряжениях смещения в структуре происходят различные процессы, то для определения концентрации мелких доноров была выбрана область вольт-фарадной характеристики, где при изменении напряжения смещения емкость структуры уменьшается, и практически все напряжение падает на полупроводнике, также это связано с расширением ОПЗ в полупроводнике [6].

На рисунке 4 представлена зависимость концентрации мелких и глубоких доноров от частоты измерительного сигнала.

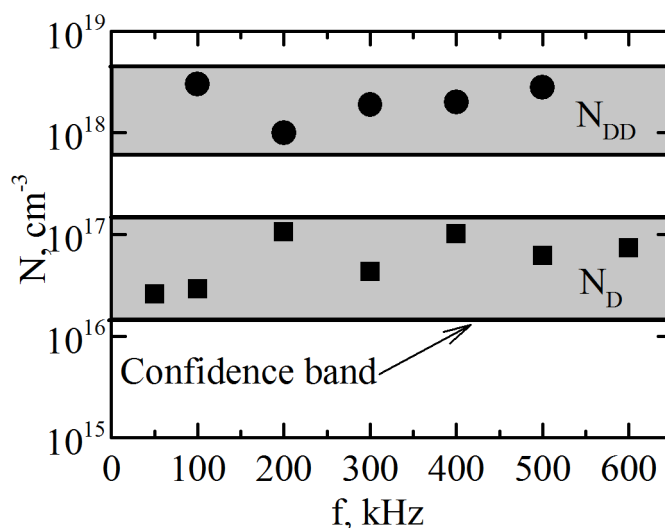


Рисунок 4 – Зависимость величины концентрации мелких и глубоких доноров от частоты измерительного сигнала

Видно, что изменение частоты не влияет на величину концентрации мелких и глубоких доноров. Был определен доверительный интервал для величины концентрации доноров для семи измерений. Величина концентрации доноров с вероятностью 95% составила  $N_D = 6.3 \cdot 10^{16} \pm 8,31 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Также из наклона C-V характеристики была определена концентрация глубоких доноров для разных частот, которая с вероятностью 95% составила  $N_{DD} = 1.5 \cdot 10^{18} \pm 5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Следует отметить, что с увеличением частоты пик, соответствующий ионизации глубоких доноров, проявляется хуже, а, следовательно, на более высоких частотах определять концентрацию доноров становится проблематичнее. Значит, для определения концентрации мелких доноров вольт-фарадные характеристики МДП структур необходимо измерять на высоких частотах, при которых глубокие доноры перестают проявляться. А для определения концентрации глубоких доноров необходимо измерять вольт-фарадные характеристики на низких частотах, на которых пик увеличения емкости структуры наиболее ярко выражен.

На рисунке 5 представлена частотная зависимость чувствительности структуры к парам этанола при различных значениях напряжения смещения.



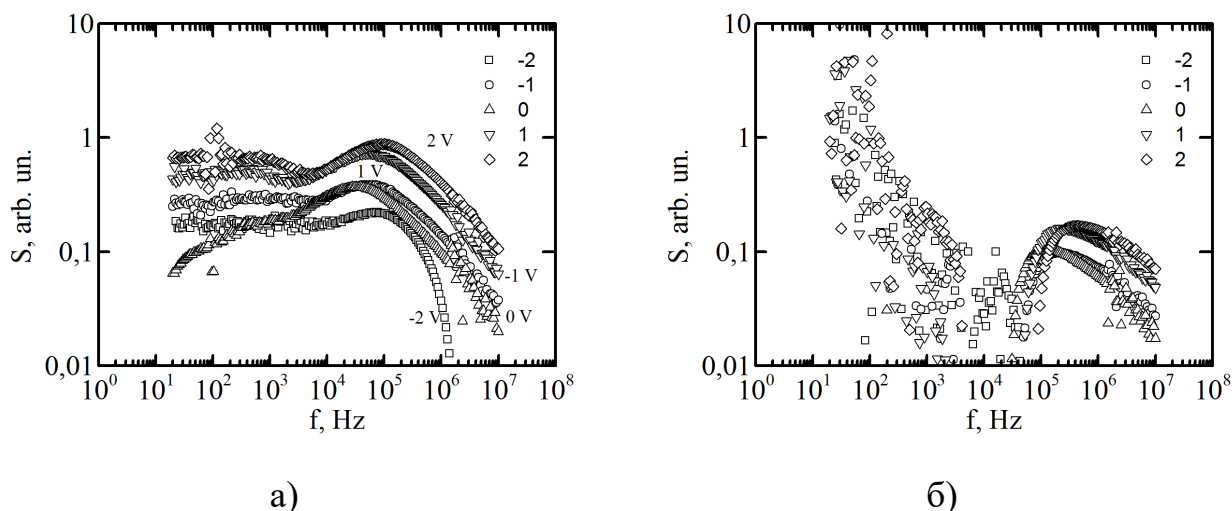


Рисунок 5— Частотная зависимость чувствительности структуры (а) и сдвига фаз (б) к парам этанола при различных значениях напряжения смещения

Видно, что наибольшее значение чувствительности структуры к насыщенным парам этанола достигается при положительных напряжениях смещения в области низких частот измерительного сигнала (20-200 Гц). Чувствительность к парам этанола возрастает в 10 раз в области низких частот измерительного сигнала.

На рисунке 6 представлены частотные зависимости сдвига фаз на воздухе и в атмосфере насыщенных паров этанола.

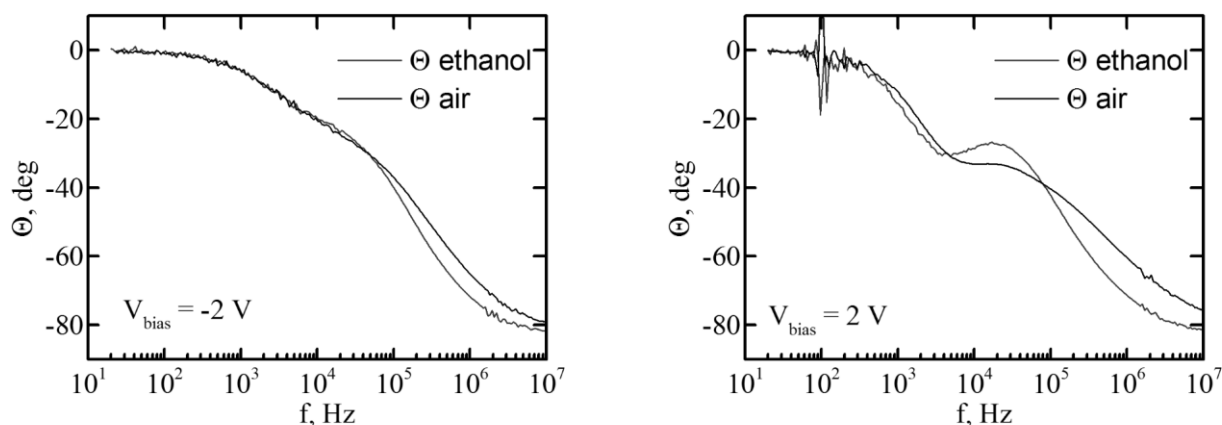


Рисунок 6 – Частотная зависимость сдвига фаз на воздухе и в парах этанола при различных напряжениях смещения

Видно, что сдвиг фаз практически не изменяется в области низких частот при воздействии на образец насыщенных паров этанола. В области высоких

частот ( $\sim 10$  кГц) наблюдается пик изменения сдвига фаз, который увеличивается в атмосфере насыщенных паров этанола.

**В третьей главе** проведен анализ экспериментальных данных сигнала сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова с помощью метода главных компонент [7-8].

Для количественной оценки распознавательной способности сенсорных систем использовалось расстояние Евклида-Махалонобиса (формула 2).

$$D_{xy}(\vec{x}, \vec{y}) = \sqrt{(\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^T S^{-1} (\vec{y} - \langle \vec{y} \rangle)}, \quad (2)$$

где  $\vec{x}$  и  $\vec{y}$  – вектора сигналов сенсоров на воздействие газовой пробы, относящихся к разным классам;

$\langle \vec{x} \rangle$  и  $\langle \vec{y} \rangle$  – среднее выборочное классов;

$S = (C_x + E)(C_y + E)$ ;  $C_x$  и  $C_y$  – ковариационные матрицы;

$E$  – единичная матрица.

На рисунке 7 представлены проекции исходных данных зависимости сдвига фаз между током и напряжением от частоты измерительного сигнала на подпространство главных компонент.

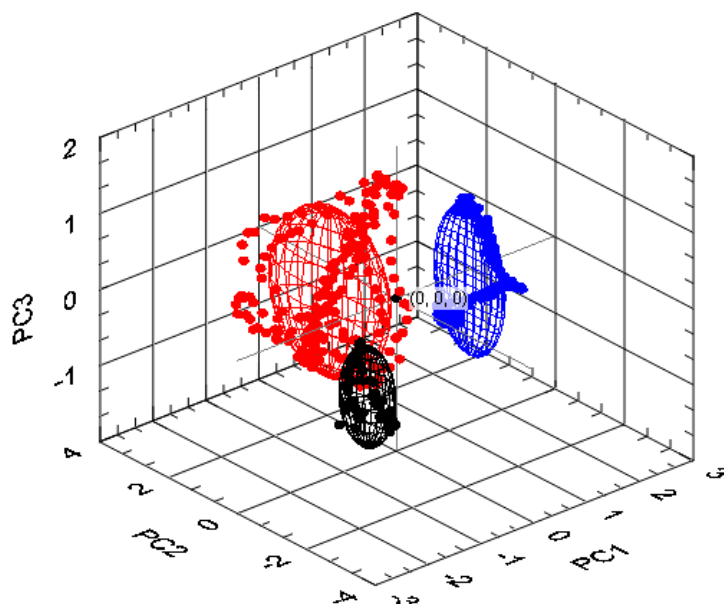


Рисунок 7 – Проекция исходных данных зависимости фазы импеданса структуры от частоты измерительного сигнала на подпространство главных компонент (PC1, PC2, PC3)

Была проведена классификация сигналов сенсоров в газовых пробах и на воздухе по методу k-ближайших соседей и методу эллипсоидов [10] (рисунок 8). Сравнительный анализ полученных данных показал, что при помощи метода эллипсоидов было верно классифицировано 43% данных в классе «воздух», 52% в классе «этанол» и 42% в классе «ацетон», что существенно меньше, чем в методе k-ближайших соседей (~ 100%). Следовательно, метод k-ближайших соседей наиболее эффективен при распознавании паровоздушных газовых смесей, содержащих пары этанола и ацетона.

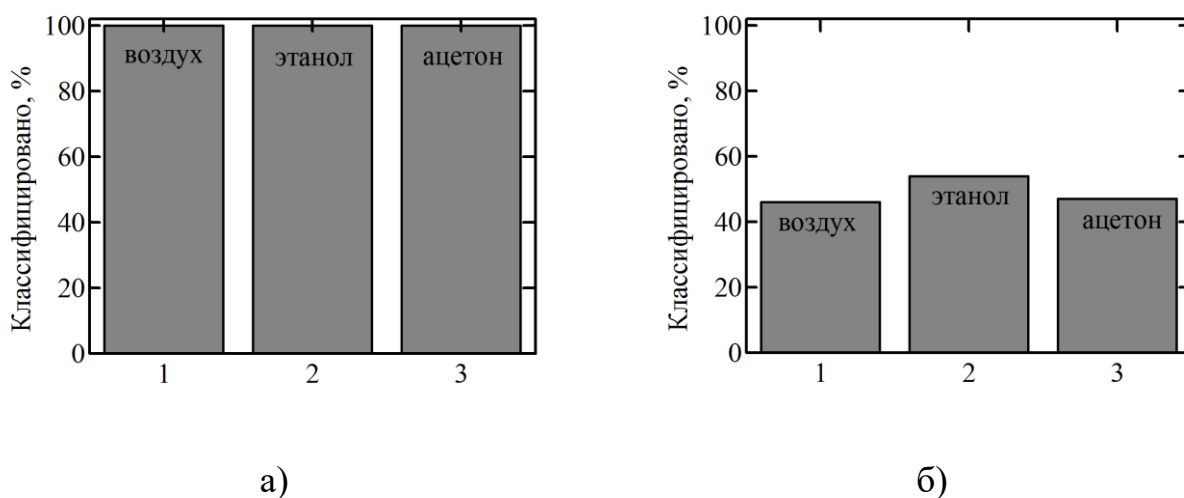


Рисунок 8 – Классификация по методу k-ближайших соседей (а) и методу эллипсоидов (б)

На основании правила Кайзера [4] был проведен отбор компонент по их значимости: отбирались компоненты, соответствующие собственным значениям, которые больше среднего из всех собственных значений. Учитывая относительный вклад каждой компоненты, выяснялось количество значимых компонент. Был сделан вывод, что для распознавания сорта газа в анализируемых газовых пробах необходимо использовать не менее 2 сигналов сенсоров, то есть для того, чтобы отличить пары этанола и ацетона от воздуха, необходимо всего 2 виртуальных сенсора – частоты измерительного сигнала, равные 1 кГц и 10 кГц. Следовательно, для распознавания газа необходимо измерить вольт-фарадную характеристику в области низких и высоких частот.

**Заключение.** В данной работе были исследованы параметры и характеристики структур с эффектом поля.

Описана технология получения образцов. Проанализированы СЭМ-изображения скола сформированного образца, а также оптические изображения поверхности образца. Толщина слоя диэлектрика составила  $\sim 150$  нм, слоя полупроводника  $\sim 1$  мкм, слоя металла  $\sim 200$  нм. Площадь контактной площадки  $\sim 0,42$  мм<sup>2</sup>.

Апробирована методика измерения вольт-фарадных характеристик на тестовых структурах – транзисторах IRF 640 с каналами n- и p-типа. Представлены вольт-фарадные характеристики полевых транзисторов IRF 640.

Получены вольт-фарадные характеристики исследованных образцов при различных частотах измерительного сигнала.

Выявлена особенность вольт-фарадных характеристик исследованных структур: на графике вольт-фарадной характеристики наблюдается максимум емкости структуры, появление которого можно объяснить присутствием глубоких доноров в объеме полупроводника.

Определена концентрация мелких доноров в полупроводнике. Показано, что изменение частоты не влияет на величину концентрации мелких доноров. Был определен доверительный интервал для величины концентрации доноров для семи измерений. Величина концентрации мелких доноров с вероятностью 95% составила  $N_D = 6,3 \cdot 10^{16} \pm 8,31 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация глубоких доноров с вероятностью 95% составила  $N_{DD} = 1,5 \cdot 10^{18} \pm 5,2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

Получены частотные характеристики емкости тестовых структур и сформированной структуры. Выяснено, что емкость транзисторов не меняется с изменением частоты измерительного сигнала. У исследуемых образцов наблюдается частотная зависимость емкости структуры от приложенного напряжения во всем диапазоне напряжений смещения.

Получены частотные зависимости емкости структуры при воздействии насыщенных паров этанола и на воздухе. В атмосфере паров этанола емкость

структуры увеличивалась, что может быть связано с удалением кислорода с поверхности полупроводника и уменьшением ОПЗ в приповерхностной области полупроводника.

Получены частотные зависимости сдвига фаз между током и напряжением. Выяснено, что сдвиг фаз практически не изменяется в области низких частот при воздействии на образец насыщенных паров этанола. В области высоких частот (~10 кГц) на графике наблюдается локальный максимум, который увеличивается в атмосфере насыщенных паров этанола.

Выяснено, что при увеличении напряжения смещения в область положительных напряжений смещения возрастает величина чувствительности структуры к парам этанола, чувствительность структуры увеличилась в 5 раз.

Полученные данные были проанализированы методом главных компонент. Выяснено, что при использовании в качестве виртуальных сенсоров частот измерительного сигнала расстояние Евклида-Махаланобиса больше, чем при использовании напряжений смещения. Также необходимо отметить, что расстояние Евклида-Махаланобиса было существенно больше при использовании в качестве сигнала значений импеданса структуры, а также сдвига фаз. Следовательно, при помощи анализа изменения импеданса структуры и его фазы можно отличить атмосферу воздуха и насыщенных паров этанола и ацетона.

#### **Список использованных источников**

- 1 Sheng, L. Semiconductor Physical Electronics / L. Sheng. - New York : Springer-Verlag New-York, 2006. - 708 p.
- 2 Wolkenstein, T. Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption, Springer / T. Wolkenstein. - New York : Consultants bureau, 1991. - 460 p.
- 3 Аверин, И. А. Моделирование сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе многокомпонентных оксидных

наноматериалов с фрактальной структурой / И. А. Аверин, С. Е. Игошина // Журнал технической физики. - 2017. - Т. 87, № 5. - С. 780-787.

4 Зи, С. Физика полупроводниковых приборов. В 2 т. Т. 2. / С. Зи. - М. : Мир, 1981. - 455 с.

5 Shokley, W. A. Unipolar "Field-Effect" Transistor / W. Shokley // Proc. I.R.E. - 1952. - V. 40. - P. 1365-1376.

6 Гуртов, В. А. Основы физики структур металл-диэлектрик-полупроводник / В. А. Гуртов. - Петрозаводск : ПетрГУ, 2004. - 312 с.

7 Гаман, В. И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров / В. И. Гаман. - Томск : Издательство НТЛ, 2012. - 112 с.

8 Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн. - М. : Наука, 1987. - 432 с.

9 Мельников, П. В. Метод главных компонент и его использование в классификации данных / П. В. Мельников. - М. : Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, 2015. - 115 с.

10 Поляк, Б. Т. Метод главных компонент: робастные версии / Б. Т. Поляк // Телемех. - 2007. - 506 с.

11 Мокеев, В. В. Об использовании метода главных компонент для анализа деятельности предприятий. / В. В. Мокеев. - Челябинск : Изд-во Южно-Уральского гос. университета, 2013. - 95 с.