

На правах рукописи



УДК 621.384.5, 537.533

САХАРОВ ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ**

Специальность 01.04.04 – Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

ТОМСК 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР).

Научный консультант: **Троян Павел Ефимович**, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Физическая электроника» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), г. Томск

Официальные оппоненты: **Коваль Николай Николаевич**, профессор, доктор технических наук, заведующий лабораторией плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) г. Томск

Семенов Александр Петрович, профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий лабораторией физического материаловедения ФГБУ Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ

Домашевская Эвелина Павловна, профессор, доктор физико-математических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»), г. Воронеж

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург

Защита состоится « 3 » апреля **2019** г. в **15 час. 30 мин.** на заседании диссертационного совета Д 212.268.04 в Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники по адресу: г. Томск, пр-т Ленина, 40, ауд. 201.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТУСУРа по адресу: 634045, г. Томск, ул. Красноармейская, 146, и на сайте ТУСУРа: <https://postgraduate.tusur.ru/urls/isuaohud>

Автореферат разослан « 28 » декабря 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.268.04
доктор технических наук, профессор



Акулиничев Ю.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Значительное увеличение издержек производства при масштабировании технологических процессов в микроэлектронике стимулирует интерес исследовательских коллективов к поиску и исследованию новых материалов, позволяющих существенно расширить электронную компонентную базу. Одними из таких материалов выступают пористые пленки неорганических оксидных диэлектриков, что объясняется перспективностью их применения во многих сферах микро- и наноэлектроники, фотоники, оптоэлектроники. Обширное сочетание управляемых электрофизических и оптических свойств таких пленок позволяет успешно использовать их в качестве изоляционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, просветляющих и антиотражающих покрытий, световодов и интерференционных фильтров, активных слоев газочувствительных датчиков, датчиков влажности, буферных слоев для металлизации и эпитаксии структур, исходных материалов для получения наномембран и фильтров.

Применение пористых оксидных материалов в устройствах оксидной электроники представляется весьма перспективным с точки зрения возможности управления их электрофизическими свойствами в широких пределах. Формирование пористой структуры с развитой поверхностью порождает, как правило, увеличение концентрации валентных электронов вследствие большого числа разорванных межатомных связей, а также образование большого количества кислородных вакансий, являющихся донорными центрами. Это дает возможность создавать на основе пористых оксидных материалов пассивные элементы с нелинейными характеристиками. Примером такого функционального применения оксидных пористых материалов является создание мемристоров – пассивных элементов, способных изменять свое сопротивление в зависимости от протекающего через них заряда.

К перспективным направлениям относится применение пористых оксидных пленок в приборах фотоники. Так, указанные пленки успешно используются в качестве просветляющих и антиотражающих покрытий для снижения потери интенсивности проходящего светового потока. Свою эффективность как просветляющие покрытия для светодиодов на основе GaN показали пленки диоксида кремния, в которых формировалась микрорельефная поверхность с регулярной структурой с помощью электронно-лучевой литографии для устранения эффекта полного внутреннего отражения при выводе сгенерированного в кристалле света.

В интегральной оптике на основе оксидных материалов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 реализуются планарные световоды и диэлектрические зеркала. Планарные световоды представляют собой пленочную структуру, в которой свет распространяется в слое с высоким показателем преломления, ограниченном с двух сторон слоями с меньшим показателем преломления (эффект полного внутреннего отражения). Для пористого материала этот показатель зависит от пористости (чем больше пористость, тем меньше показатель преломления), поэтому формирование многослойных структур с разной пористостью

позволяет получать на их основе волноводные элементы с низким уровнем потерь.

Другим примером востребованности многослойных пористых структур на основе оксидных материалов является их применение в качестве интерференционных фильтров в оптике.

Поскольку пористые пленки обладают очень высокой удельной поверхностью, то широкие возможности они предоставляют при создании датчиков влажности, газовых, химических и биологических сенсоров.

Большинство существующих методов изготовления пленок пористых неорганических диэлектриков являются электрохимическими и требуют применения довольно агрессивных реактивов и больших электрических напряжений, что существенно затрудняет их использование при изготовлении интегральных схем. Широко распространенные альтернативные методы формирования пористых оксидных неорганических диэлектриков, к примеру золь-гель или темплатный синтез, имеют низкую воспроизводимость и сложны при изготовлении ультратонких пленок.

Кроме того, все перечисленные методы не могут быть реализованы в вакуумных условиях, что существенно затрудняет их встраивание в типовые технологические операции изготовления интегральных схем. В связи с этим необходим поиск новых подходов к созданию пористых неорганических оксидных пленок с возможностью их встраивания в типовые технологические операции изготовления интегральных схем. Это позволит не только расширить электронную компонентную базу микро- и наноэлектроники, но и получить новые научные знания о структуре и свойствах пористых оксидных пленок, формируемых в вакуумных условиях.

Степень разработанности темы исследования. Исследования в области пористых материалов, их структуры и свойств проводят давно.

Значительный вклад в разработку технологий пористых материалов, а также исследование их структуры внесли: А. Uhler, L. Canham (пористый кремний), Н. Masuda, К. Fukuda, Т. Unagami, А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук, Е.М. Арысланова, С.А. Чивилихин, П.А. Белов (пористый оксид алюминия), V. Zwillig (пористый оксид титана), Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, Е.Н. Зубкова, Д.А. Абдуллаев, Н.М. Котова, А.С. Вишневский (пористые пленки цирконата-титаната свинца), Д.Л. Шиманович, F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, К.С. Напольский, И.В. Росляков., А.А. Елисеев. Ю.Д. Третьяков, Д.А. Булдаков, В.А. Мошников, В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров.

Исследованию электрических свойств пористых материалов посвящены работы M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, R.C. Anderson, R.S. Muller, P. Cowache, W.H. Lee, C. Lee, J.J. Lang, С.П. Зими́на, Е.П. Комарова, А.М. Емельянова, Ф.А. Королева, Б.И. Байрачного.

Исследованию оптических свойств пористых материалов посвящены работы А. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fisher, Н. Munder, Н. Luth, Н.Ф. Arrand, Т.М. Benson, С. Mazzoleni, L. Pavesi, Е.В. Астровой, В.Б. Воронковой, А.Д. Ременьюк, В.А. Толмачева, В.Б. Шумана.

Исследованию параметров и свойств пористых систем посвящены работы S.J. Greeg, K.S.W. Sing, Л.В. Радушкевича, М.М. Дубинина, Н.С. Полякова, А.В. Киселева, Л.И. Хейфеца, А.В. Неймарка, А.П. Карнаухова, Н.В. Чураева, Т.Г. Плаченова, С.Д. Колосенцева, А. Adamyan, Z. Adamian, V. Aroutiounian, Е.А. Тутова, А.Е. Тутова, А.Ю. Андрюкова, Е.Н. Бормонтова, Э.П. Домашевской, М.Р. Бакланова, Л.Л. Васильевой, Е.А. Репниковой, В.А. Гуртова, С.А. Танаева.

Исследованию процессов адсорбции в пористых материалах посвящены работы А.А. Карпушина, А.Н. Сорокина, Ф.Н. Дульцева, Е.Е. Тутова, Г.А. Нетесовой, М.Н. Павленко, А.Е. Гриднева, О.М. Голицыной, С.Н. Дрождина, А.А. Фомкина, С.В. Потапова, Г.А. Петухова, Ю.Г. Кряжева, С.И. Карипова.

Методам анализа пористых систем посвящены работы В.П. Фандеева, К.С. Самохиной, В.Н. Золотарева, А.Ф. Первеева, Т.Г. Аркатовой, Г.Л. Мурановой, В.А. Терехова, В.В. Левичева, Е.Н. Ермакова.

Исследованию процессов пробоя в неоднородных диэлектриках посвящены работы Г.А. Воробьева, Е.В. Кисляковой, Г.А. Месяца, Г.И. Сканава, Ю.П. Похолкова, Ю.Д. Королева, В.И. Меркулова, А.А. Воробьева, Ю.Н. Вершинина, В. Франца, Ю.А. Зотова, М.С. Добжинского, Н.С. Несмелова, С.Г. Еханина, А.П. Барабана.

Однако исследования тонких и ультратонких пленок пористых материалов, толщинами в десятки и сотни нанометров, начались совсем недавно, ориентировочно с 2000-х годов, в связи с возникшими ограничениями на пути дальнейшего увеличения степени интеграции, обусловленными значительным увеличением времени задержки распространения сигнала, а также мощности, выделяемой в системе межсоединений.

Практическому применению пористых тонких пленок в изделиях интегральной электроники посвящены работы В.А. Васильева, К.А. Воротилова, А.С. Сигова, А.С. Валева, В.И. Шишко, Ч.П. Волка, Е.П. Ковсмана, Е.В. Емелина.

Цели и задачи исследования

Цель данной работы заключалась в разработке физико-химических основ синтеза пористых пленок диоксида кремния путем их модификации углеродом в плазме тлеющего разряда, установлении связей между уровнем модификации пленок и их структурой, составом, электрическими, оптическими и механическими свойствами, а также в оценке универсальности механизма воздействия углерода на пористость и электрофизические параметры пленок других оксидных неорганических диэлектриков, формируемых в плазме тлеющего разряда и имеющих большое прикладное значение в микроэлектронике, таких как TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: выявить механизм влияния углерода на структуру и состав пленок диоксида кремния; разработать модель пористой структуры, установить механизмы влияния примеси углерода на электрические, оптические и механические свойства диоксида кремния; установить механизмы влияния примеси углерода на процесс электрической формовки и свойства формованных структур металл – диэлектрик – металл; провести сравнительный анализ и

оценить возможность трансформации выявленных механизмов к оксидным диэлектрикам на основе TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , определить факторы и свойства оксидных диэлектриков, влияющие на коэффициент такой трансформации; оценить возможность и степень трансформации выявленных механизмов ко всему спектру оксидных диэлектриков, формируемых в плазме тлеющего разряда; оценить возможность и сферы применения пленок оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что введение углерода в процессе формирования тонких пленок диоксида кремния методом реактивного катодного распыления в атмосфере кислорода приводит к изменению его морфологии и образованию самоорганизующейся мезопористой структуры, что придает пленкам новые полифункциональные свойства, которые невозможно сформировать традиционными способами.

2. Установленный механизм воздействия углерода на структуру, пористость, электрические, оптические и механические свойства оксидных диэлектриков на основе SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 имеет универсальный характер, что позволяет распространить его на весь спектр оксидных диэлектриков, формируемых в плазме тлеющего разряда.

3. Разработана качественная модель пористой структуры тонких оксидных пленок, модифицированных углеродом, которая может быть представлена в виде плотно упакованных стержней исходного материала с различными координационными числами. Оценено распределение пор по размерам, проведено моделирование распределения электрических полей в области пор и смежных областях с учетом частичного проникновения пленки верхнего электрода вглубь пор.

4. Разработаны физико-химические основы синтеза пленок пористых оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом, позволяющие управлять их структурой, составом, электрическими, оптическими и механическими свойствами.

5. Установлена роль углерода в процессе электрической формовки структур металл – диэлектрик – металл, заключающаяся в формировании мезопористой структуры.

6. Выявлено изменение кинетики развития процесса электрической формовки в самоорганизующихся мезопористых структурах, а также ее влияние на свойства формованных структур.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость

1. Разработаны физико-химические основы синтеза пористых пленок оксидных диэлектриков с возможностью варьирования параметров пористости в широких пределах, что расширяет существующие представления о механизмах формирования пористых материалов в условиях вакуума.

2. Разработана качественная модель пористой структуры тонких оксидных пленок, модифицированных углеродом, которая может быть представлена в виде плотно упакованных стержней исходного материала с различными

координационными числами, что расширяет научные знания о структуре пористых оксидных пленок, формируемых вакуумным способом.

3. Выявлены особенности протекания электрических процессов в самоорганизующихся пористых пленках, модифицированных углеродом, что расширяет существующие научные знания о механизмах токопереноса в пористых материалах.

4. Выявленное изменение кинетики процесса электрической формовки и пробоя пористых оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом, дополняет фундаментальные знания о поведении неоднородных диэлектрических слоев в сверхсильных электрических полях.

Практическая значимость

1. Разработаны физико-химические основы синтеза пористых пленок в вакуумных условиях с возможностью варьирования параметров пористости в широких пределах, что позволяет получать пленки оксидных диэлектриков толщиной от 40 до 400 нм с заданными электрическими, оптическими и механическими свойствами.

2. Разработана методика по повышению плотности эмиссионного тока, а также снижению деградационных процессов в МДМ-катодах на основе формованных структур с пористым диэлектриком.

3. Использование пористых самоорганизующихся оксидных пленок с развитой поверхностью в качестве активного элемента датчика влажности емкостного типа, позволяет значительно увеличить их быстродействие и расширить диапазон чувствительности.

4. Разработан способ повышения внешнего квантового выхода синих светодиодов на основе GaN. Разработаны технические решения по нанесению слоя растекания тока на основе оптически прозрачных электропроводящих покрытий индий – олово (ITO) на поверхность гетероструктуры, наносимого совместно с текстурированной пористой пленкой диоксида кремния.

5. Управление размерами пор и их плотностью в широких пределах позволяет расширить функционал и номенклатуру ассиметричных трековых мембран, применяемых для фильтров обратного осмоса. Разработаны технические решения по нанесению темплейтных шаблонов в виде пористых пленок, модифицированных углеродом, на легкоплавкие полиэтилентерефталатные пленки в плазме тлеющего разряда.

6. Разработана концепция по созданию совершенных волноводных радиаторов рентгеновского излучения на основе многослойных тонкопленочных структур Ta–C–Ta и W–C–W.

7. Разработана экспериментальная модель мемристорной структуры на основе слоев пористого диоксида титана, модифицированного углеродом.

Результаты, полученные автором, значительно расширяют научные знания о механизмах формирования, структуре, электрических, оптических и механических свойствах самоорганизующихся пористых пленок, формируемых в плазме тлеющего разряда, что используется в учебном процессе при чтении лекций по основам нанотехнологии и постановке новых лабораторных работ. Понимание механизма самоорганизации и его влияния на свойства и структуру

тонких оксидных пленок дает уникальную возможность точного прогнозирования свойств и структуры получаемых полифункциональных оксидных пленок с развитой пористой структурой.

Предложенные подходы и технические решения защищены патентами и внедрены в производственную и научную сферу для проведения дальнейших исследований в рамках НИОКР.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являлись тонкие пленки оксидных диэлектриков SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 в диапазоне толщин 0,04–0,4 мкм, модифицированные углеродом в процессе их осаждения.

Основопологающим принципом при проведении исследования выступала объективность, заключающаяся в глубокой проработке и анализе трудов отечественных и зарубежных авторов как непосредственно по тематике исследования, так и в смежных областях.

При выполнении диссертационного исследования использовались теоретические (метод восхождения от абстрактного к конкретному, метод идеализации) и экспериментальные (эксперимент, метод сравнения, метод моделирования) методы, а также некоторые эмпирическо-теоретические методы (метод аналогий, метод абстрагирования, метод индукции и дедукции). Большинство данных получено в ходе физического эксперимента на объектах исследования с применением разрушающих (исследование состава методом Оже, исследование механических свойств методами наноиндентирования, исследование явлений электрического пробоя и формовки, исследование износостойкости методом трибометрии) и неразрушающих (проведение электрических, оптических, спектроскопических исследований, исследований состава с помощью рентгеновского микроанализатора, исследований поверхности с помощью растрового электронного микроскопа) методов контроля. Для получения достоверных результатов проводилась статистическая обработка экспериментальных данных с помощью специализированных программ.

Положения, выносимые на защиту

1. Распыление составной двухкомпонентной мишени с графитовыми включениями методом реактивного катодного распыления в атмосфере кислорода приводит к образованию в сформированной оксидной пленке самоорганизующейся мезопористой структуры, параметрами которой можно управлять технологическими режимами в широких пределах: эффективным радиусом пор в диапазоне 10–40 нм, пористостью в диапазоне 10–75 %.

2. Модель пористой структуры может быть представлена в виде плотно упакованных стержней исходного материала с преобладанием координационного числа 4. При этом углерод в объеме диэлектрика отсутствует как в чистом виде, так и в виде соединений (карбидов), вследствие его ухода в составе соединения CO_2 , приводящему к разрыхлению пленки и формированию развитой самоорганизующейся пористой структуры.

3. Уменьшение эффективной диэлектрической проницаемости в 1,6–2 раза, тангенса угла диэлектрических потерь в 3–5 раз, проводимости в 5–10 раз,

электрической прочности в 4–10 раз, а также изменение механизма электропроводности, приобретение высокой чувствительности вышеперечисленных параметров к внешним факторам, в частности к адсорбции паров воды, является следствием образования мезопористой структуры в пленках оксидных диэлектриков.

4. Процесс электрической формовки в пористых оксидных пленках приобретает комплексный характер, связанный с изменением кинетики образования формованных каналов. При этом основной причиной изменения кинетики является термоионизационное расширение газа в порах, что в совокупности с высвобождением газового компонента оксидной пленки приводит к увеличению давления на пленку верхнего электрода. В результате происходит образование формованных каналов за меньшее время (10–20 мкс) из локальных шарообразных вздутий с начальным диаметром порядка 0,01–0,05 мкм, плотность и диаметр которых определяется параметрами пористости диэлектрической пленки.

5. Увеличение плотности эмиссионного тока в 5–15 раз с формованных структур металл – диэлектрик – металл с пористыми оксидными пленками является следствием изменения кинетики образования формованных каналов, исключая попадание материала верхнего электрода в тело канала и способствующим его приподнятию над телом канала с образованием нанозазора, что в конечном счете приводит к развитию сильных электрических полей. При этом локальность электрического поля формируется за счет усиления электрического поля в самих порах в совокупности с локальным уменьшением толщины за счет «провисания» пленки верхнего электрода вглубь пор, вследствие чего в формованных структурах с пористым диэлектриком происходит снижение влияния «эффекта площади».

6. Уменьшение оптической щели Тауца на 5–7 %, обусловленное образованием дополнительных энергетических уровней (ловушек) и относительного показателя преломления, связано с наличием пористой структуры, параметры которой определяются степенью модификации пленок углеродом.

7. Снижение механических напряжений в 1,5–2 раза в пористых оксидных пленках вследствие их модификации углеродом снижает вероятность их самоотслаивания и/или растрескивания в процессе эксплуатации. Наряду с этим происходит снижение микротвердости и модуля Юнга в 1,2–1,4 раза, адгезии в 1,5–1,8 раза и износостойкости в 1,5–2 раза, обусловленное образованием пористой структуры в диэлектрических пленках.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается: корреляцией результатов теоретических и экспериментальных исследований с данными известных работ других авторов по аналогичной и смежной тематике; применением современного диагностического и измерительного оборудования, поверенного в установленном порядке; совпадением экспериментальных результатов, полученных на различном оборудовании с применением разных методик; сходимостью результатов моделирования с экспериментальными

данными; сходимостью результатов косвенных экспериментов с визуальными данными (микрофотографии); статистически значимым объемом экспериментальных данных; близостью значений выборочной и генеральной дисперсии экспериментальных данных; апробацией теоретических и экспериментальных результатов на конференциях, семинарах; публикацией статей в рецензируемых журналах; наличием патентов; внедрением результатов работы в промышленное производство.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: IX международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2000) (17–22 сентября 2000 г., Санкт-Петербург); V международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (АПЭП-2000) (26–29 сентября 2000 г., Новосибирск); XII *International Vacuum Microelectronics Conference (IVMC-2000)* (14–17 August, 2000, Guangzhou, China); XIV *International Vacuum Microelectronics Conference (IVMC-2001)* (12–16 August, 2001, Davis, USA); VI международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (АПЭП-2002) (23–26 сентября 2002 г., Новосибирск), VII международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (АПЭП-2004) (21–24 сентября 2004 г., Новосибирск); IV международной конференции «Методы и средства управления технологическими процессами» (МСУТП-2007) (24–26 октября 2007 г., Саранск); международной научной конференции «Становление и развитие научных исследований в высшей школе», посвященной 100-летию со дня рождения профессора А.А. Воробьева (14–16 сентября 2009 г., Томск); XII международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011) (23–26 мая 2011 г., Санкт-Петербург); XI международной конференции «Пленки и покрытия-2013» (6–8 мая 2013 г., Санкт-Петербург); всероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (21–23 ноября 2013 г., Томск); международной конференции по применению технологий поверхности в науке и промышленности (30 июня – 4 июля 2014 г., Новосибирск); 2014 *IEEE 15th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM-2014)* (30 June 2014 – 4 July 2014, Altai); 24-й международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (7–14 сентября 2014 г., Севастополь); международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (25–26 сентября 2014 г., Саратов); V международной научно-практической конференции «Технология микро- и наноэлектроники в наносистемной технике» (13–15 апреля 2016 г., Москва); XIII международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления», посвященной 55-летию ТУСУРа (29 ноября – 1 декабря 2017 г., Томск).

Личный вклад автора. Личный вклад заключается в планировании экспериментов, приготовлении экспериментальных образцов, проведении экспериментов, выполнении большей части измерений, обработке результатов

экспериментов. Автором проведен анализ, сопоставление, интерпретация и обобщение полученных экспериментальных результатов, на основе чего сформулированы расширенные научные выводы по каждой главе диссертации, а также обобщенный вывод по диссертационной работе. Большая работа автором проделана по статистической обработке экспериментальных данных, а также построению теоретических моделей, моделированию и сопоставлению с экспериментальными данными. Автором проведен значительный литературный обзор по строению, параметрам, моделям и существующим технологиям изготовления массивных и ультратонких пористых материалов.

Автором впервые предложен и реализован новый метод формирования пористой структуры тонких оксидных пленок в вакуумных условиях путем их модификации углеродом в плазме тлеющего разряда, предложена и экспериментально доказана гипотеза, объясняющая механизм протекающих процессов, проведены исследования состава, структуры, электрических, оптических и механических свойств полученных пористых пленок, доказана универсальность механизма воздействия углерода на структуру и свойства оксидных пленок, формируемых в плазме тлеющего разряда.

На начальных этапах работы при исследовании электрического пробоя пленок, модифицированных углеродом (глава 3), в обсуждении принимал участие д-р техн. наук, заслуженный деятель науки и техники, профессор Воробьев Г.А.; при обсуждении процессов формовки (глава 4) принимал активное участие д-р техн. наук, профессор Троян П.Е., при обсуждении оптических измерений принимал активное участие д-р техн. наук, профессор Смирнов С.В.

Ввиду отсутствия у автора некоторого аналитического оборудования, а также опыта работы на нем, часть измерений была проведена сторонними лицами и организациями при непосредственном участии автора. В частности, в измерении механических свойств, состава (методом Оже) и шероховатости поверхности был задействован «Центр измерений свойств материалов» на базе Томского политехнического университета, измерения проводил ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук Шулепов И.А.; в исследовании поверхности с помощью электронного микроскопа серии Zeiss Supra 55 с блоком для электронно-лучевого экспонирования Raith 150TM был задействован научно-образовательный центр «Нанотехнологии» ТУСУРа, измерения проводил канд. техн. наук Ишуткин С.В.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 304 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 121 рисунок, 4 таблицы и 10 приложений. Список литературы состоит из 57 наименований авторских публикаций и 266 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность разработки и исследования пористых материалов, их практическая и теоретическая значимость для микро- и наноэлектроники. Показано, что существующие технологии изготовления пористых материалов не могут быть реализованы в вакуумных условиях, что существенно затрудняет их встраивание в типовые технологические операции изготовления приборов и устройств микро- и наноэлектроники.

В **первой главе** рассматриваются общие вопросы пористости, технологии изготовления нанопористых материалов, структуры пористых материалов, их основных параметров, классификации и моделей.

Показано, что в пористых материалах, кроме твердой фазы, имеется система пустот. При этом твердую фазу обычно называют скелетом или каркасом, а систему пустот – пространством пор. Объем пустот, отнесенный к общему объему материала, называется пористостью:

$$P = \frac{V_c}{V} = 1 - \frac{V_T}{V} = 1 - T, \quad (1)$$

где V_c – свободный объем; V – общий объем тела; V_T – объем твердого скелета или матрицы; T – доля объема тела, занятая твердой частью.

Применяемое на практике деление твердых тел на пористые, непористые, мало- или высокопористые весьма условно. Малопористыми считают среды, у которых $P \leq 0,5$, а высокопористыми называются среды с $P \geq 0,5$. Верхняя граница пористости на практике ($P \approx 0,7-0,9$) лимитируется пределом сохранения устойчивой связности структурных элементов по всему объему твердой части, выше которого наступает ее разрушение. Нижняя граница может быть связана с возможностью экспериментального определения отдельных пор как дефектов структуры. Однако более правильно эту границу оценивать по тому вкладу, который вносит пористость в изменение свойств пористого тела.

Для пористых материалов характерны новые физические качества, свойственные только пористым средам: значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства и развитая внутренняя поверхность, малая звуко- и теплопроводность и т. д. Как правило, осязаемое проявление указанных свойств в природных и синтетических пористых материалах начинается со значений пористости $P > 0,1$, а возможно, и меньше (для пористых пленочных мембран и ядерных фильтров).

Другим необходимым признаком, по которому твердые тела относятся к пористым системам, является дискретность свободного объема. Так же, как и сама твердая матрица, он может быть разделен на элементарные структурные элементы – поры, отличающиеся размером, формой, характером связи между собой и формирующие чаще всего непрерывную в пространстве открытую пористую структуру твердого тела. В связи с этим поры могут быть открытыми сквозными (такие поры проявляют фильтрующие свойства), открытыми тупиковыми (оказывают большое влияние на процессы адсорбции) и изолированными (снижают теплопроводность, плотность материала).

Основной характеристикой пор является их размер. Под размером цилиндрических капилляров принято понимать их радиус. В порах сложной формы выделяют несколько характерных размеров определенной геометрической конфигурации, к примеру радиус вписанного шара, который можно переместить из полости данной поры в полость соседней поры. В случае когда невозможно выделить элементарные поры определенной геометрической конфигурации, под размером понимают некоторое характерное расстояние между частицами, образующими скелет тела.

По классификации М.М. Дубинина, к макропорам относят поры с эффективным радиусом более 100 нм; к мезопорам, или переходным, – поры с эффективным радиусом от 15 до 100 нм; к микропорам – поры, радиус которых менее 1 нм. Такое разделение соответствует специфике адсорбционных методов исследования пористых структур. Мезопоры можно исследовать методом капиллярной конденсации, микропоры – не связанными с капиллярной конденсацией адсорбционными методами, а макропоры – методом ртутной порометрии.

Ввиду многообразия пористых структур нет единой классификации пористых тел и самих пор. Для описания свойств пористых материалов применяют различные модели. На настоящий момент разработано 7 моделей, которыми описываются пористые материалы (таблица 1).

Таблица 1 – Основные модели пористых материалов (п.п. – первичная пористость, в.п. – вторичная пористость)

Модель	Примеры систем, описываемых моделью
Глобулярная	Сажи (в.п.), алюмосиликагели, силикагели, аэросилы, свежеполученные гели, песок, аэрогели аморфного строения
Модель пор между круглыми дисками	Каолинит, диккит, слюда, тальк, модификация оксида железа, вермикулит (в.п.), сажи (п.п.), графит, гидроксид магния
Модель пор между многогранниками	Активный уголь (п.п.), оксид железа (п.п.), η - Al_2O_3 (в.п.), оксид магния (п.п.), байерит, (в.п.), пористые кристаллы, металлические напыленные пленки
Модель щелевидных пор	Монтмориллонит (п.п.), вермикулит (п.п.), η - Al_2O_3 (п.п.), первичные поры в разных кристаллах слоистого строения, активные угли (микропоры)
Модель пор между круглыми стержнями	Гели оксида ванадия (V), бемит, γ - Al_2O_3 , модификация оксида железа (в.п.), гели оксида вольфрама, диоксид циркония, палыгорскит и сепиолит (в.п.), хризотилловый асбест (в.п.), энделлит и галлуазит (в.п.), бумага, фильтры
Модель цилиндрических капилляров	Энделлит, галлуазит (п.п.), палыгорскит и сепиолит (п.п.), анодные оксидные алюминиевые пленки, хризотилловый асбест (п.п.), сосуды животных и растительных организмов, некоторые пористые стекла
Модель бутылкообразных пор	Активный уголь (мезо- и макропоры), пористые стекла, восстановленный оксид железа, скелетные катализаторы

Наиболее популярной технологией изготовления пористых материалов является электрохимическое травление твердых тел, приводящее к формированию пор нанометрового размера. Формирование пор происходит при определенных режимах электрохимической обработки, при которой к материалу прикладывается положительный потенциал, а к электролиту – отрицательный.

Эффект образования пор был выявлен в некоторых полупроводниках и металлах. В Si и Ge поры образуются при любом типе проводимости, тогда как в GaAs, InP, GaP, CdSe – только при проводимости *n*-типа. Образование пор не наблюдается в более узкозонных полупроводниках класса A^3B^5 , таких как InAs, InSb, GaSb.

Эффект образования пор также выявлен в некоторых металлах при их электрохимическом анодировании. Пористые анодные оксидные пленки могут быть выращены на таких материалах, как кремний, фосфид индия, титан, ниобий, тантал, олово, алюминий, вольфрам, гафний, цирконий и др. Наиболее перспективным материалом является пористый оксид алюминия.

Альтернативными технологиями получения пористых материалов являются темплатный (матричный) синтез, золь-гель метод и осаждение из газовой фазы.

Электрохимические методы получения пористых материалов требуют применения довольно агрессивных реактивов и больших электрических напряжений (20–100 В). Широко распространенные альтернативные методы формирования пористых оксидных неорганических диэлектриков, к примеру, золь-гель или темплатный синтез, имеют низкую воспроизводимость и сложны при изготовлении ультратонких пленок. Осаждение из газовой фазы осложняется отсутствием универсальности, значительной зависимостью от используемого технологического оборудования и технологических режимов, а также отсутствием гибкости в управлении размерами и плотностью пор. Кроме того, все перечисленные методы не могут быть реализованы в вакуумных условиях, что существенно затрудняет их встраивание в типовые технологические операции изготовления интегральных схем.

Вторая глава посвящена описанию технологии изготовления экспериментальных образцов, исследованию их структуры и состава.

Для исследования структуры и состав использовались пленки SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , нанесенные методом реактивного магнетронного распыления на подложки из GaAs. Схема магнетронной системы изображена на рисунке 1. В основу методики модификации пленок углеродом заложен принцип самоорганизации, протекающей в плазме тлеющего разряда, создаваемого магнетронным источником распыления, катодом которого являлись составные мишени Si:C (графит), Ta:C (графит), Ti:C (графит), Nb:C (графит) (6). При этом относительная площадь графита на составной мишени, выраженная в процентах (S_c), варьировалась для изменения степени модификации оксидных пленок углеродом и, соответственно, свойств получаемых пленок. Шаг изменения относительной площади графита на составной мишени составлял 6 %, что соответствовало одному углеродному диску (2), размещенному в зоне

распыления мишени (5). Распыление проводилось в атмосфере кислорода при парциальном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст и токе разряда 200 мА, что соответствует плотности разрядного тока 5 мА/см^2 и мощности разряда 80 Вт.

Формирование пор при таком процессе объясняется образованием газообразных соединений CO или CO₂, которые, покидая диэлектрическую пленку в процессе осаждения, разрыхляют ее, образуя в ней сквозные поры и газовые включения. При этом уровень разрыхления определяется интенсивностью протекания химической реакции, а следовательно, степенью модификации диэлектрической пленки углеродом S_c .

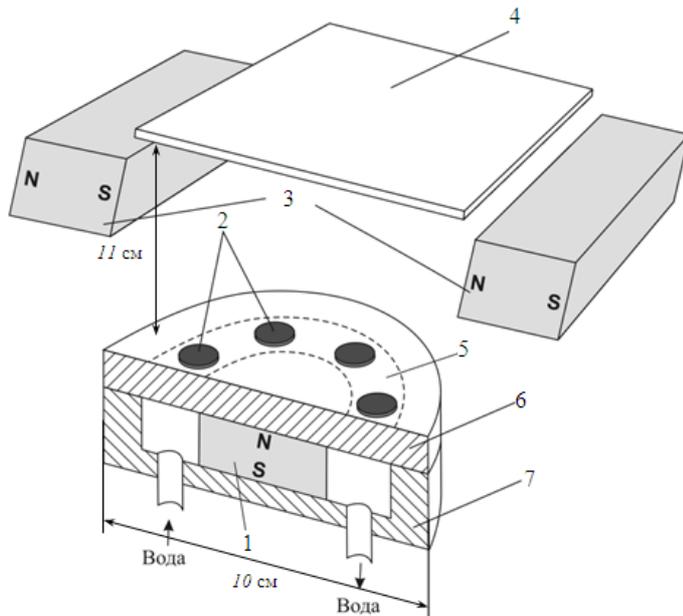


Рисунок 1 – Схематическое изображение магнетронной распылительной системы:

- 1 – постоянный магнит;
- 2 – углеродные диски;
- 3 – магнитная отклоняющая система для отвода плазмы от подложки;
- 4 – подложка;
- 5 – зона распыления;
- 6 – составная мишень;
- 7 – магнитопровод

Толщина диэлектрических пленок для исследования структуры и состава пленок составляла 0,3 мкм. Для исключения влияния высокотемпературной плазмы была разработана магнитная отклоняющая система (3), позволяющая отвести плазму от подложки. Это позволило не только снизить температурное воздействие на подложку, но и значительно уменьшить радиационное воздействие, что особенно актуально при нанесении диэлектрика на подложки, содержащие полупроводниковые электрические схемы или гетероструктуры с квантовыми ямами.

Исследование структуры. Для выявления изменения структуры были проведены электронно-микроскопические исследования поверхности с помощью электронного микроскопа серии *Zeiss Supra 55* с блоком для электронно-лучевого экспонирования *Raith 150TM*. Микрофотографии поверхности пленок SiO₂ при различных уровнях модификации представлены на рисунке 2.

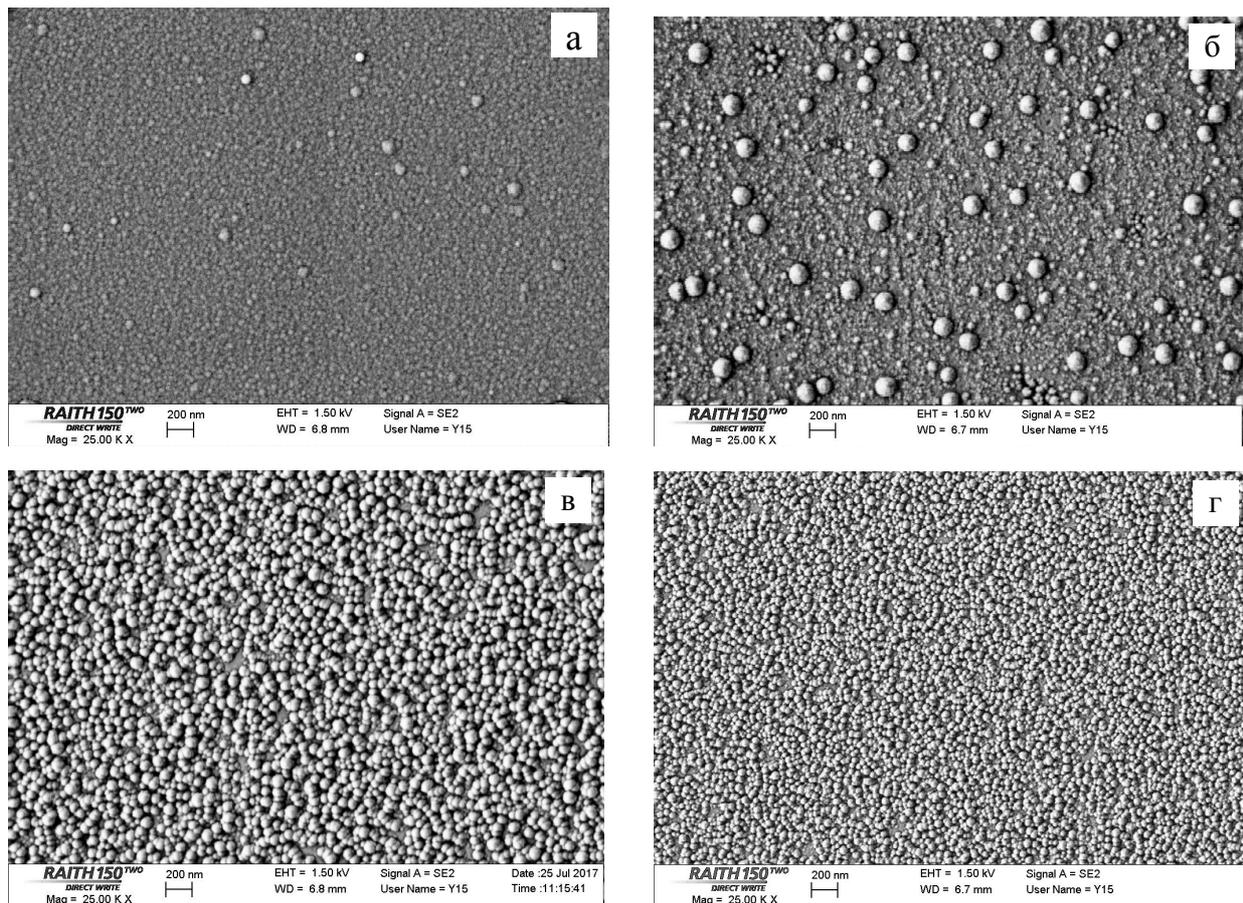


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхностей пленок SiO_2 при различных уровнях модификации углеродом: а – немодифицированная пленка SiO_2 ($S_c = 0\%$); б – $S_c = 18\%$; в – $S_c = 42\%$; г – $S_c = 60\%$

Анализ микрофотографий показывает, что модификация пленок SiO_2 углеродом приводит к значительному изменению морфологии поверхности. В частности, можно отметить, появление разветвленной пористой структуры. Для идентификации вида пор и построения модели пористой системы необходимо получить данные о внутреннем строении, для чего были сделаны микрофотографии скола пластины (рисунок 3).

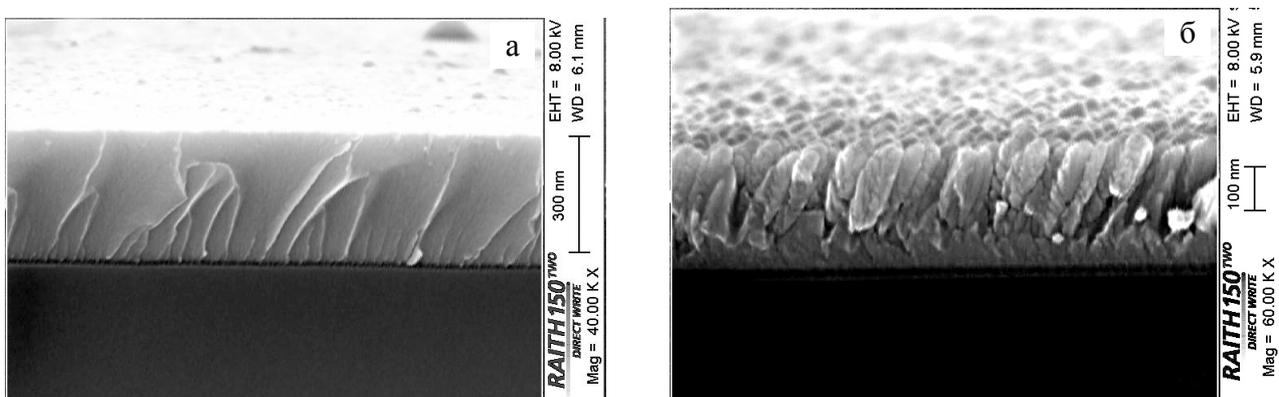


Рисунок 3 – Микрофотографии скола пленок SiO_2 при различных уровнях модификации углеродом: а – $S_c = 0\%$; б – $S_c = 42\%$

Комплексный анализ полученных микрофотографий позволяет представить структуру пленки SiO_2 в виде плотной упаковки стержней с различными координационными числами. В пленке можно выделить пористый и барьерный (остов) слой. При этом на рисунке 3, б видно, что пористый слой занимает большую часть объема. Барьерный слой (остов) – достаточно тонкая и плотная пленка, расположенная у основания пор. Она не является пористой, а лишь имеет небольшие неровности на поверхности, из которых впоследствии начинает вырастать пористая пленка диоксида кремния.

Модель пористой пленки представлена на рисунке 4. Производный параметр d_n – размер пор – выражается диаметром вписанной между стержнями окружности. Полная толщина пленки складывается из пористого и барьерного слоев: $d = h_n + h_6$.

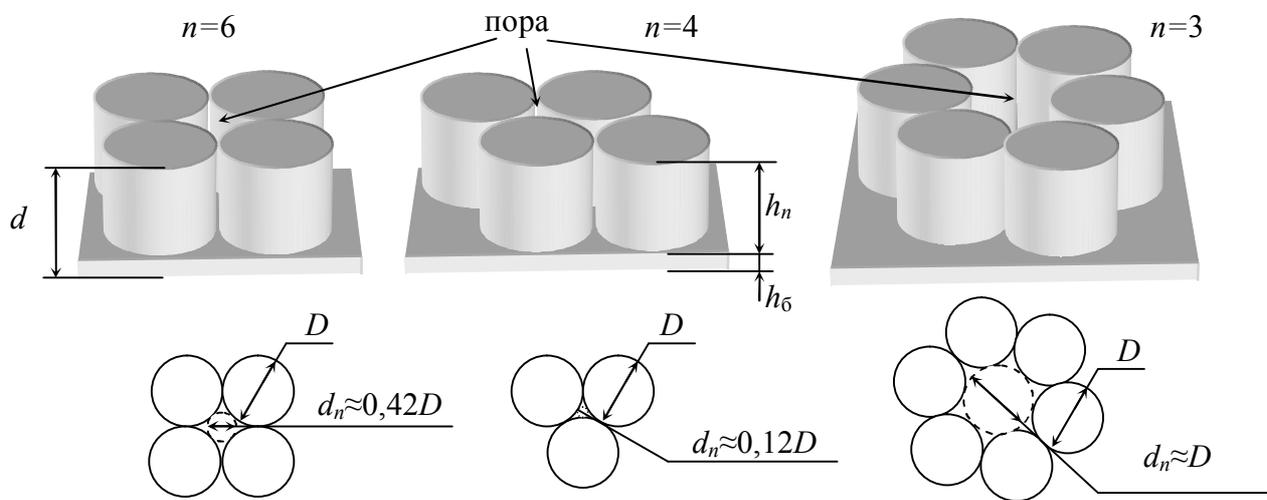


Рисунок 4 – Модели пористой пленки с различными координационными числами n

Анализ микрофотографий поверхности (см. рисунок 2, а–в) позволяет сделать вывод о низкой дисперсии распределения диаметра стержней, а также о том, что преимущественно имеет место упаковка с координационным числом $n = 4$. Присутствует также упаковка с координационным числом $n = 6$, но в меньшей степени. Упаковка с координационным числом $n = 3$ практически отсутствует.

Также следует отметить, что диаметр стержней уменьшается с ростом S_c , тогда как толщина пористого слоя возрастает. Это, соответственно, отражается на диаметре и плотности пор, а также на величине объемной пористости. Комплексный анализ микрофотографий поверхности и сколов пленок SiO_2 с разной степенью модификации позволяет построить зависимость диаметра пор и относительной высоты пористого слоя $(1 - h_6/d)$ от S_c (рисунок 5). По классификации М.М. Дубинина они могут быть отнесены к мезопорам, соответственно, в качестве методики их дальнейшего исследования может применяться метод капиллярной конденсации.

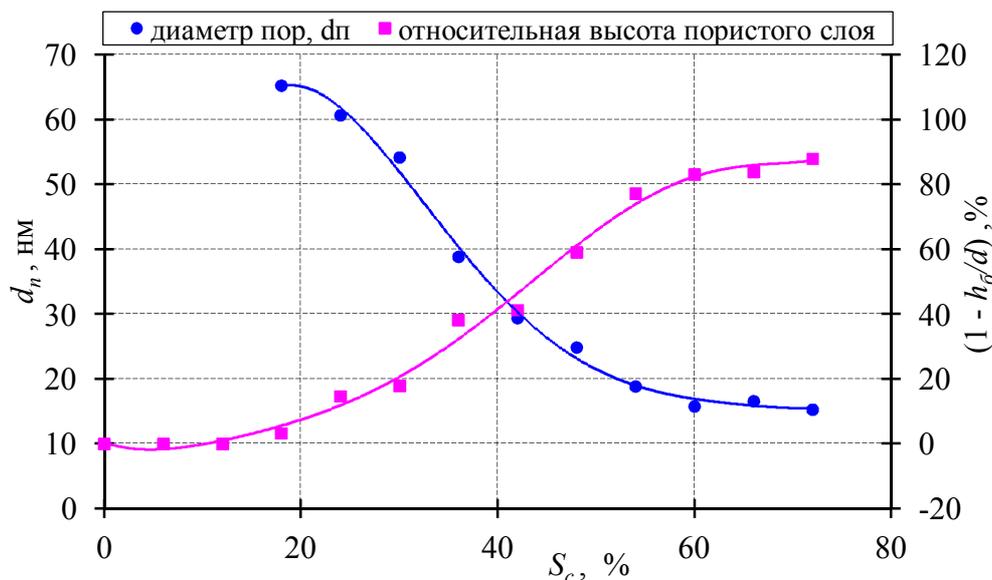


Рисунок 5 – Зависимость диаметра пор и относительной высоты пористого слоя $(1 - h_\delta/(h_n+h_\delta) = 1 - h_\delta/d)$ в модифицированных пленках SiO_2 от степени их модификации углеродом – S_c

Кроме степени модификации пленок SiO_2 углеродом, на параметры пористости влияют технологические факторы и толщина пленок. Регулируя условия нанесения пленок, можно также изменять размеры пор, их плотность, объемную пористость. Например, с ростом температуры подложки в процессе нанесения выше 50°C увеличивается средний диаметр стержней D , уменьшается высота пористого слоя h_n , соответственно увеличивается размер пор, уменьшается их поверхностная плотность, а также объемная пористость P . Примерно такие же изменения происходят при увеличении мощности разряда и снижении парциального давления кислорода. Крайне негативно сказывается на параметрах пористости и электрических параметрах использование смесей кислорода с инертным газом.

В диэлектрических пленках TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 происходит аналогичное изменение структуры за исключением несколько большего диаметра стержней, который в 1,3–1,5 раза больше, чем наблюдаемый в SiO_2 . Соответственно данные диэлектрики имеют больший размер пор, а следовательно, меньшую пористость. Наибольшим отличием обладают пленки TiO_2 (в 1,5 раза), пленки Nb_2O_5 и Ta_2O_5 отличаются в 1,3 и 1,35 раз, соответственно.

Исследование состава. Элементный состав пленок исследовался с помощью ИК-спектрометра Фурье Infracalum FT-801 с приставкой на отражение, Оже-электронного спектрометра «Шхуна-2», растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 с микроанализатором Bruker Quantax 50 EDX.

Анализ полученных спектров, а также данных по атомарному составу показывает, что модификация пленок углеродом приводит к незначительному изменению химического состава. Изменения в составе наблюдались лишь в пленках SiO_2 при степенях модификации $S_c > 50\%$ и заключались в обеднении кислородом. При этом углерод в чистом виде в объеме диэлектрика отсутствует. Наличие незначительного пика углерода обусловлено соединением углерода,

о чем свидетельствует химический сдвиг на рентгеновском спектре в область больших энергий относительно эталона, а также данные ИК-спектromетрии. Наиболее вероятным соединением углерода может быть газообразное соединение CO_2 , физически адсорбированное на поверхности из атмосферы или «замурованное» в изолированных порах при протекании химической реакции распыляемого углерода с кислородом. Некоторое его увеличение при модификации пленок SiO_2 углеродом обусловлено образованием развитой поверхности, содержащей большое количество связанных и изолированных пор, стимулирующих адсорбционные процессы.

ИК-спектры модифицированных пленок SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , O_5 , Nb_2O_5 показывают резкое увеличение поглощения на длине волны $\nu = 2350 \text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям связей $\text{C}-\text{O}$. Кроме того, есть изменения в области $\nu_1 = 3750 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 3650 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1595 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к ОН-группам и молекулам H_2O . Увеличение пиков, связанных с группами ОН и молекулами H_2O , обусловлено капиллярной конденсацией в порах.

Комплексный анализ полученных результатов позволяет сделать вывод об универсальности механизмов воздействия углерода на структуру и состав пленок исследуемых диэлектриков TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом в процессе их осаждения. Таким образом, структура и состав диэлектрических пленок при их модификации углеродом, подробно рассмотренные выше, могут быть трансформированы к любым оксидным диэлектрикам, формируемым в плазме тлеющего разряда, с учетом их физико-химических особенностей. При этом коэффициент трансформации во многом определяется химическими особенностями оксидного диэлектрика.

Третья глава посвящена исследованию электрических свойств диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом, с учетом процессов адсорбции и десорбции воды.

Исследования электрических свойств диэлектриков, модифицированных углеродом, проводились на конденсаторных структурах $\text{Al}-\text{SiO}_2-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}$, нижним и верхним электродами которых выступали пленки алюминия, наносимые путем термического напыления в вакууме. Толщина диэлектрических пленок составляла 100 нм. Толщина диэлектрика выбиралась исходя из глубины открытых пор, доступных для адсорбции, – 60–100 нм.

Толщина нижнего электрода составляла 100 нм. Толщина верхнего электрода составляла 30 нм. Для увеличения доступности пор для адсорбента нанесение пленок верхнего электрода проводилось при скользящих углах к плоскости подложки. В качестве основания конденсаторной структуры служили стандартные ситалловые подложки марки СТ-50-1 размером $600 \times 480 \times 0,6$ мм, что обеспечивало низкую шероховатость нижнего электрода (не более 32 нм). Конденсаторные структуры изготавливались в матричном исполнении 6×8 с активной площадью каждого конденсатора 1×1 мм.

Электрические измерения проводились в измерительной вакуумной камере, оборудованной самостоятельной системой безмасляной откачки. Для удаления адсорбентов из пор экспериментальные образцы выдерживались в

условиях высокого вакуума не менее двух суток с финальным вакуумным отжигом при температуре 200 °С в течении часа. Непосредственные измерения проводились в сухом азоте при атмосферном давлении. При таком подходе остаточное давление паров воды в камере считали соответствующим условному значению нулевой относительной влажности ($p/p_0 = 0 \%$). Насыщение парами воды (относительная влажность воздуха $p/p_0 = 100 \%$) достигалось в камере путем напуска водяного пара через капилляр. Промежуточные значения относительной влажности воздуха задавали с помощью водно-глицеринового раствора соответствующей пропорции. Контроль влажности в камере осуществляли с помощью электронного гигрометра с выносным датчиком. Для осушения камеры после насыщения ее парами воды применялась продувка сухим азотом. Для электрических измерений применялись: измеритель иммитанса Е7-20 (амплитуда синусоидального сигнала 40 мВ), вольтметр универсальный электрометрический В7Э-42.

Для статистической обработки результатов исследований использовалась выборочная совокупность из 10 подложек, взятых из каждой партии с различным количеством углерода, вводимого в пленку диэлектрика: $S_c = 0, 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60, 66, 72 \%$. При построении экспериментальных зависимостей использовались средние значения величин, полученных после проведения статистической обработки результатов.

Зависимость электрической емкости и тангенса угла диэлектрических потерь на низких частотах (1 кГц) для структуры Al – SiO₂ – Al от степени модификации пленки SiO₂ углеродом – S_c , представлена на рисунке 6.

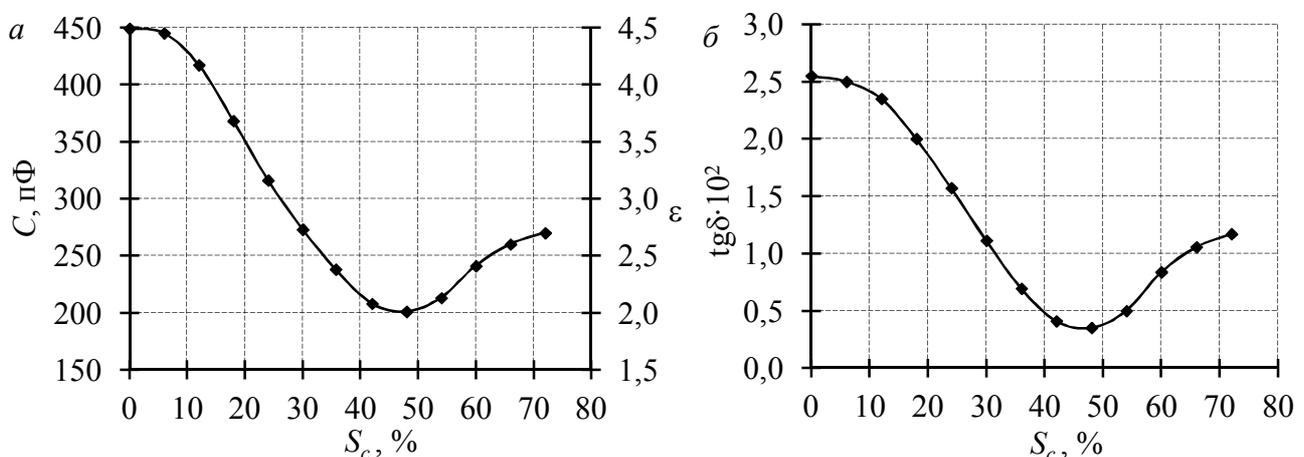


Рисунок 6 – Зависимость электрической емкости (а) и соответствующей ей диэлектрической проницаемости (б) на низких частотах (1 кГц) для структуры Al – SiO₂ – Al от степени их модификации углеродом – S_c (в условиях нулевой относительной влажности $p/p_0 = 0 \%$ и комнатной температуры).

Аналогичные изменения происходят и в структурах Al – TiO₂ – Al, Al – Ta₂O₅ – Al, Al – Nb₂O₅ – Al. Зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь на низких частотах (1 кГц) для соответствующих диэлектрических пленок, в зависимости от степени модификации пленок углеродом – S_c , представлены на рисунке 7.

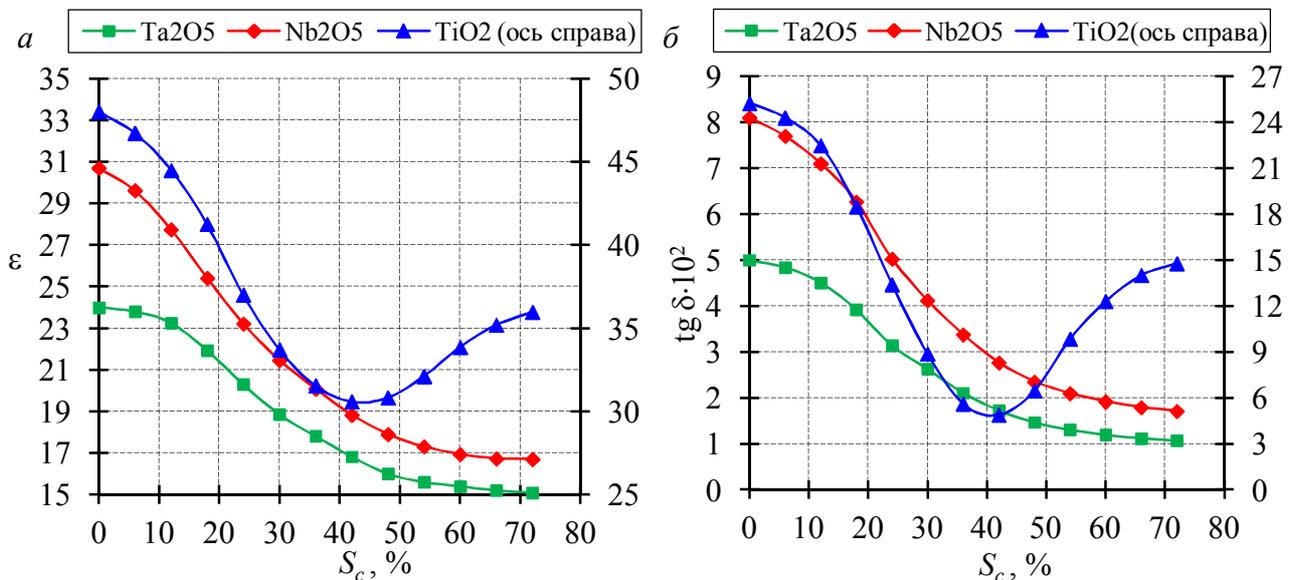


Рисунок 7 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) на низких частотах (1 кГц) для структур Al – диэлектрик – Al от степени их модификации углеродом – S_c (в условиях нулевой относительной влажности $p/p_0 = 0\%$ и комнатной температуры)

Исследование электрической емкости структур показало общую тенденцию по изменению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с увеличением процентного содержания графита на составной мишени при $S_c < 40\%$, однако при больших значениях S_c качественный вид зависимостей различался.

Очевидно, что уменьшение диэлектрической проницаемости для пленок диэлектриков связано только с образованием развитой пористой структуры. Увеличение диэлектрической проницаемости, наблюдаемое в пленке SiO₂ при больших значениях S_c ($S_c > 50\%$) связано с образованием фазы SiO_x, в которой x начинает постепенно снижаться за счет обеднения пленки диэлектрика кислородом, что подтверждается исследованиями элементного состава. В случае с TiO₂ изменений состава диэлектрика с ростом S_c не обнаружено, следовательно, участок роста вызван, предположительно, изменениями в структуре. Снижение тангенса угла диэлектрических потерь связано с уменьшением активной составляющей сквозного тока, что экспериментально доказано при исследовании электропроводности. Основной причиной снижения электропроводности является захват носителей заряда ловушками, локализованными, преимущественно, на поверхности пор.

Основываясь на комплексном исследовании электропроводности структур Al – SiO₂ – Al, Al – Ta₂O₅ – Al, Al – Nb₂O₅ – Al, Al – TiO₂ – Al, проводимого как на постоянном, так и переменном токе, было выявлено, что модификация диэлектрических пленок углеродом приводит к снижению электропроводности, а также к изменению механизма электропроводности. В среднем снижение происходит в 3–5 раз (относительно немодифицированного материала) и хорошо коррелирует с изменением тангенса угла диэлектрических потерь, при этом основным механизмом электропроводности становится прыжковый механизм

(механизм Мотта). Это экспериментально подтверждается вольт-амперными характеристиками (ВАХ), а также температурными исследованиями электропроводности. На ВАХ отмечается значительная флуктуация сквозного тока, а также наличие плато – участков с одинаковым током, что косвенно указывает на наличие ловушек. Температурные исследования показали, что вид температурной зависимости электропроводности для модифицированного диэлектрика ($S_c = 48\%$) существенно отличается от классического закона $\ln(\sigma) = f(T^{-1})$ и имеет плавный изгиб, что более характерно для случая прыжковой проводимости (рисунок 8).

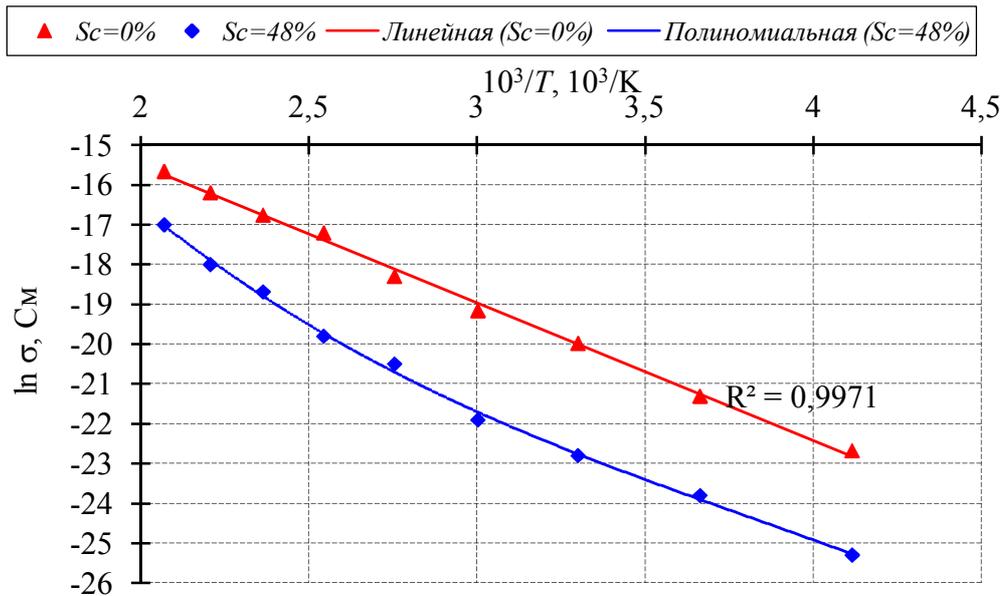


Рисунок 8 – Зависимость проводимости при постоянном напряжении 1 В от температуры для структуры Al – SiO₂ – Al с немодифицированным ($S_c = 0\%$) и модифицированным ($S_c = 48\%$) диэлектриком в условиях нулевой относительной влажности $p/p_0 = 0\%$

Дальнейший анализ показал, что температурная зависимость электропроводности достаточно хорошо спрямляется в координатах $T^{-1/n}$, где $n > 3$, что может являться основой для подтверждения выдвинутой гипотезы о прыжковом механизме электропроводности. Таким образом, гипотеза о наличии обедненных областей вокруг пор находит экспериментальное подтверждение. Носители заряда, захваченные на ловушки, создают объёмный заряд, но не участвуют в переносе тока через диэлектрик, что приводит к снижению электропроводности и появлению плато на ВАХ.

Особенностью пористых систем как объектов структурно-фазового исследования является наличие процессов адсорбции и капиллярной конденсации, имеющих большое прикладное значение в качестве активных элементов сенсоров, датчиков влажности, фильтров обратного осмоса. Результаты исследования влияния адсорбции паров воды на емкость и тангенс угла диэлектрических потерь структуры Al – SiO₂ – Al с немодифицированным ($S_c = 0\%$) и модифицированным диэлектриком ($S_c = 48\%$) представлены на рисунке 9.

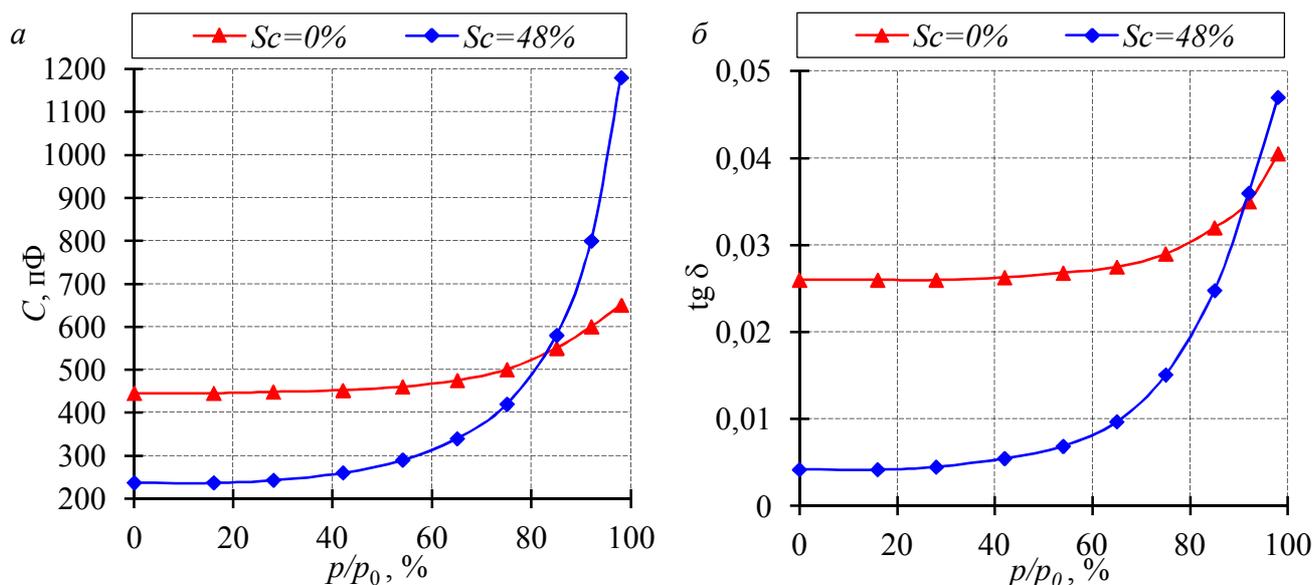


Рисунок 9 – Зависимость емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) на частоте 1 кГц от относительной влажности воздуха для структуры Al – SiO₂ – Al с немодифицированным ($S_c = 0\%$) и модифицированным ($S_c = 48\%$) диэлектриком при комнатной температуре

Если для структуры Al – SiO₂ – Al с немодифицированным ($S_c = 0\%$) диэлектриком при изменении p/p_0 от 0 до 100 % электрическая емкость возрастала в полтора раза, то в случае с модифицированным диэлектриком ($S_c = 48\%$) емкость увеличилась в пять раз. При этом тангенс угла диэлектрических потерь в случае с модифицированным диэлектриком ($S_c = 48\%$) возрос более чем на порядок, тогда как для немодифицированного диэлектрика – возрос в три раза. Подобные изменения невозможно объяснить без предположения о заполнении парами воды свободного объема пор под верхним электродом. При этом полученные зависимости являются типичными изотермами адсорбции паров воды в образцах пористого кремнезема.

Резкий рост емкости и тангенса угла диэлектрических потерь при относительной влажности более 70 % объясняется переходом от полимолекулярной адсорбции к капиллярной конденсации, описываемой уравнением Кельвина. Предполагается, что в диапазоне относительной влажности 30–70 % протекает полимолекулярная адсорбция влаги, а при относительной влажности более 70 % – капиллярная конденсация.

Исследование процессов адсорбции на структурах Al – Ta₂O₅ – Al, Al – Nb₂O₅ – Al, Al – TiO₂ – Al показало хорошую корреляцию с данными, полученными для SiO₂, однако абсолютные значения существенно различаются. Если емкость структур с модифицированным SiO₂ в качестве диэлектрика возросла в 5 раз, то в случае аналогичной структуры с Ta₂O₅ – в 2,4 раза, а для диэлектрика TiO₂ изменения еще меньше – в 1,3 раза. Тангенс угла диэлектрических потерь также изменился примерно в этих пределах, тогда как в случае модифицированных пленок SiO₂ – увеличился на порядок. Причина заключается в изначально высоких значениях диэлектрических проницаемостей

и электропроводностей данных пленок, следовательно, вода вносит меньший вклад как в емкость, так и в тангенс угла диэлектрических потерь.

Температура фазового перехода (вода-лед) для пленок, модифицированных углеродом, оказалась смещена на 5–10 °С (в зависимости от S_c) в низкотемпературную область. Также выявлено, что кинетика изменения электрофизических свойств структуры на ВЧ при сорбции/десорбции паров воды значительно выше, чем на более низких частотах, и время установления равновесных значений составляет около 5 мин.

Электрическая прочность рассматриваемых диэлектриков снижается. Основной причиной снижения является образование неоднородной пористой структуры, а также проникновение материала верхнего электрода в поры и уменьшение эффективной толщины диэлектрика, что подтверждается микроскопическими исследованиями. В среднем снижение электрической прочности происходит в 2–10 раз и зависит от многих факторов, среди которых можно выделить полярность и форму приложенного напряжения, а также физико-химические особенности материала формируемого диэлектрика.

В конце главы приводится статистический анализ экспериментальных результатов. Статистический анализ электрических характеристик диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 показал, что в структурах с модифицированным диэлектриком значительно снижается стандартная ошибка, коэффициент вариации, асимметричность, а их частотное распределение приближается к нормальному. При этом значительные их изменения начинаются при довольно больших величинах вводимого углерода: $S_c > 20–30 \%$. При $S_c > 30 \%$ значение хи-квадрат становится меньше критического, что является основанием для подтверждения гипотезы о нормальном распределении с вероятностью ошибки 5 %. При этом генеральная и выборочная дисперсия имеют довольно близкие значения, следовательно, изученные свойства и полученные выводы могут быть применены ко всей совокупности с высокой степенью достоверности.

Предположительно, данный эффект связан с изменением кинетики роста диэлектрической пленки в процессе ее осаждения. Образование развитой пористой структуры способствует более равномерному осаждению материала, что отражается на воспроизводимости удельной емкости.

Четвертая глава посвящена исследованию процесса электрической формовки диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом.

Электрическая формовка представляет собой самостоятельный процесс, отличный от пробоя. Электрическая формовка наблюдается в вакууме не хуже 10^{-3} мм рт. ст. в сверхтонких структурах металл – диэлектрик – металл (МДМ). При помещении такой структуры в вакуум и приложении к ней напряжения некоторой критической величины в ней происходят необратимые изменения электрических свойств: проводимость структуры возрастет на несколько порядков, появляются эффекты переключения и памяти, электролюминесценция в видимой области, электронная эмиссия в вакуум, а вольт-амперная характеристика приобретает участок с отрицательным

дифференциальным сопротивлением (ОДС) N -типа. Этот процесс называется электрической формовкой, а напряжение, при котором он происходит, – напряжением формовки $U_{\text{ф}}$. Причина произошедших изменений заключается в образовании формованных каналов (ФК), которые одновременно являются центрами электронной эмиссии и электролюминесценции в видимой области.

При исследовании электрической формовки использовались аналогичные структуры, что и описанные в предыдущей главе, за исключением толщин слоев: толщина диэлектрика в данном случае составляла 30 нм, а верхнего электрода – 10 нм. Формовки проводилась в вакууме не хуже 10^{-5} мм рт. ст., на постоянном напряжении 12 В.

Исследование электрической формовки структур $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{Al}$ показало, что модификация пленок SiO_2 углеродом приводит к значительному увеличению скорости формовки $V_{\text{ф}}$ ($V_{\text{ф}} = \Delta I / \Delta t$ – скорость изменения сквозного тока ΔI за единицу времени Δt), а также уменьшению времени формовки $t_{\text{ф}}$ (время от начала подачи напряжения до момента относительной стабилизации сквозного тока). Изменения происходят при обеих полярностях приложенного напряжения, но в большей степени наблюдаются при отрицательной полярности на верхнем электроде. ВАХ также испытывает существенную трансформацию: значительно возрастает проводимость в области напряжений $U > U_{\text{max}}$ и увеличивается ток в максимуме (рисунок 10).

Исследование электрической формовки в структурах $\text{Al} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Al}$, $\text{Al} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}$ показало наличие аналогичной тенденции. В структурах $\text{Al} - \text{TiO}_2 - \text{Al}$ с немодифицированным диэлектриком формовка не происходит, однако при модификации диэлектрика TiO_2 углеродом ($S_c > 30\%$) формовка становится возможной, ускоряясь с ростом модификации углеродом.

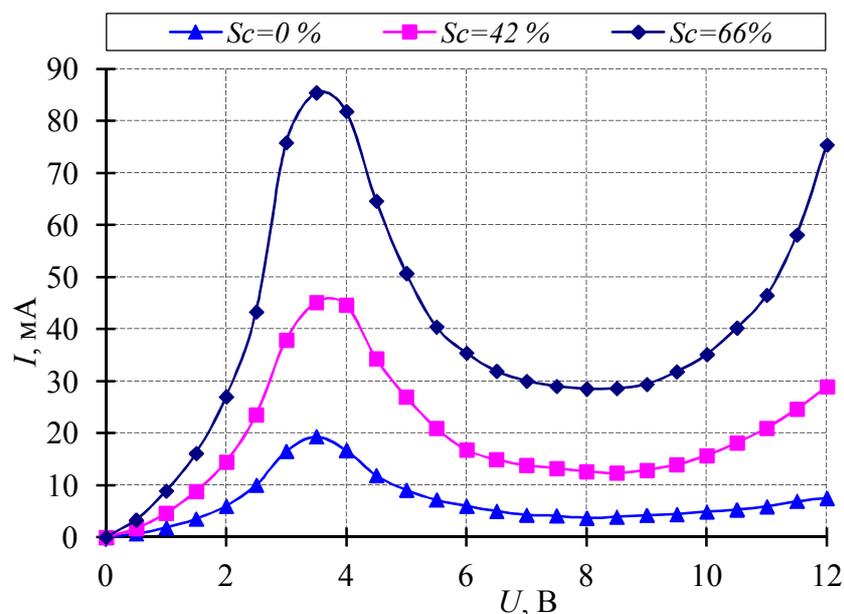


Рисунок 10 – Вольт-амперная характеристика для формованной структуры $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{Al}$ с немодифицированным ($S_c = 0\%$) и модифицированным ($S_c = 42\%$, $S_c = 66\%$) диэлектриком (при положительной полярности на верхнем электроде, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., время формовки 1 ч)

С ростом степени модификации углеродом изменяются и другие параметры формовки. В частности исследование электролюминесценции показало, что модификация диэлектрика приводит к значительному увеличению количества центров электролюминесценции, что в конечном счете отражается на общей яркости свечения (рисунок 11). Анализируя полученные фотографии, можно заметить, что плотность ФК в случае структуры Al – SiO₂ – Al с модифицированным диэлектриком ($S_c = 72\%$) значительно выше, причем каналы более равномерно распределены по поверхности. Более детальное рассмотрение позволяет выявить, что каждый канал буквально окружен еще 10–20 ФК, в результате свечение от них сливается в кластеры. Исследование электролюминесценции в структурах Al – Ta₂O₅ – Al, Al – Nb₂O₅ – Al, Al – TiO₂ – Al с модифицированным ($S_c = 72\%$) и немодифицированным диэлектриком показало аналогичную динамику.

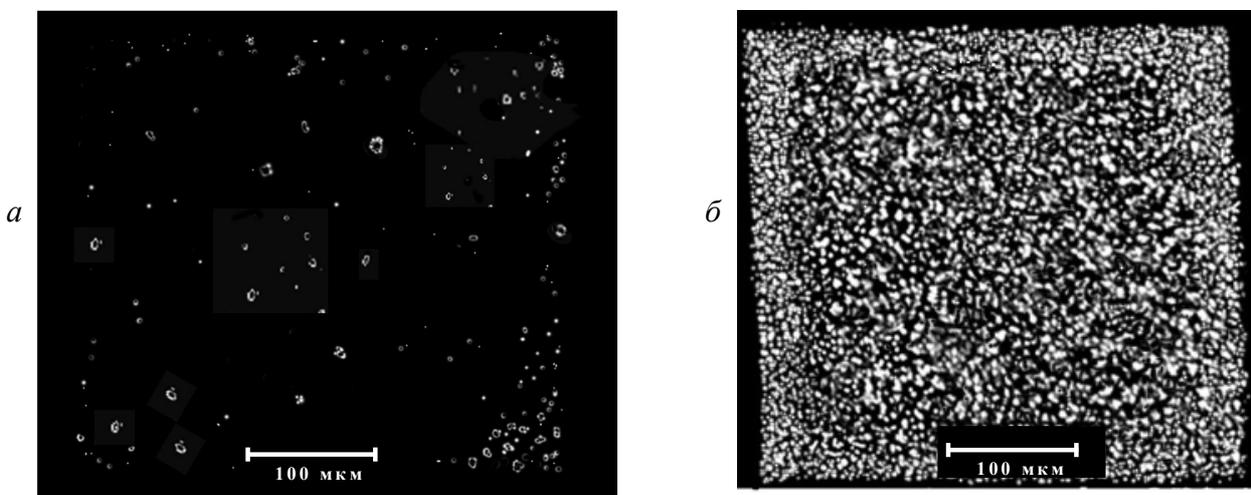


Рисунок 11 – Картина электролюминесценции формованной структуры Al – SiO₂ – Al с немодифицированным ($S_c = 0\%$, время формовки 3 ч) (а) и модифицированным ($S_c = 72\%$, время формовки 30 мин) (б) диэлектриком (при положительной полярности на верхнем электроде, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., $U_{\phi} = 12$ В)

Поскольку центры электролюминесценции одновременно являются эмиссионными центрами, то уровень электронной эмиссии также возрос. Исследования показали, что электронная эмиссия формованных структур Al – SiO₂ – Al с модифицированным диэлектриком значительно изменилась, причем все изменения напрямую определялись степенью модификации пленок углеродом – S_c . Эмиссионные характеристики вели себя подобно сквозному току: снижался уровень низкочастотных флуктуаций, уменьшалось время насыщения (время от начала появления эмиссионного тока до момента его относительной стабилизации), увеличивались абсолютные значения плотности эмиссионного тока, а также эффективность электронной эмиссии α – отношение эмиссионного тока I_e к сквозному току I_c : (рисунок 12).

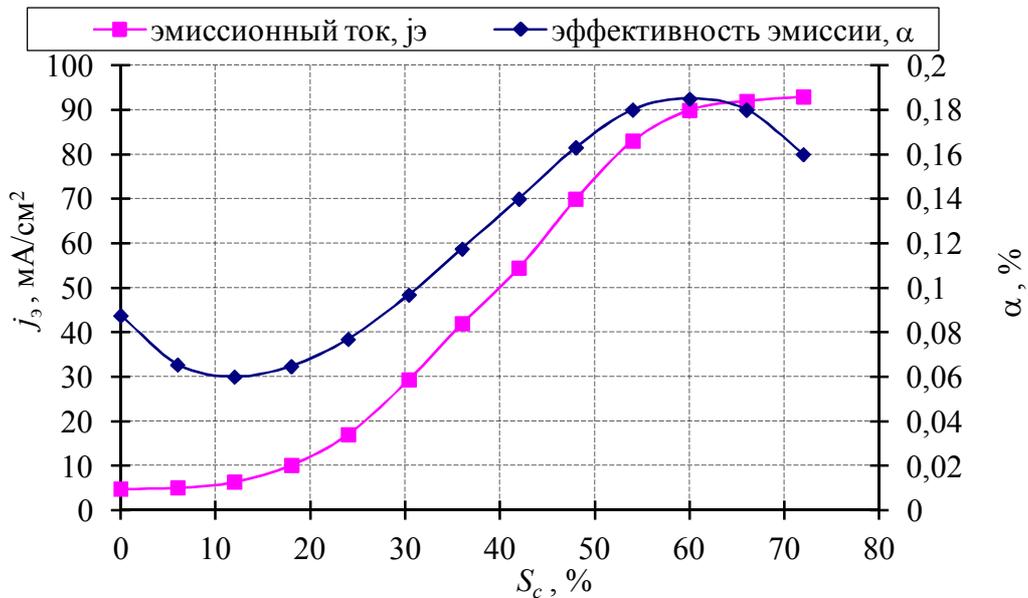


Рисунок 12 – Зависимость плотности эмиссионного тока $j_э$ и эффективности эмиссии α для структуры Al – SiO₂ – Al от степени их модификации углеродом – S_c (при положительной полярности на верхнем электроде, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., время формовки 1 ч, $U_\phi = 12$ В)

Электронная эмиссия формованных структур Al – Ta₂O₅ – Al, Al – Nb₂O₅ – Al, Al – TiO₂ – Al с модифицированными диэлектриками также претерпела значительные изменения, однако абсолютные значения плотности эмиссионного тока несколько ниже, чем наблюдаемые в структуре Al – SiO₂ – Al (рисунок 13).

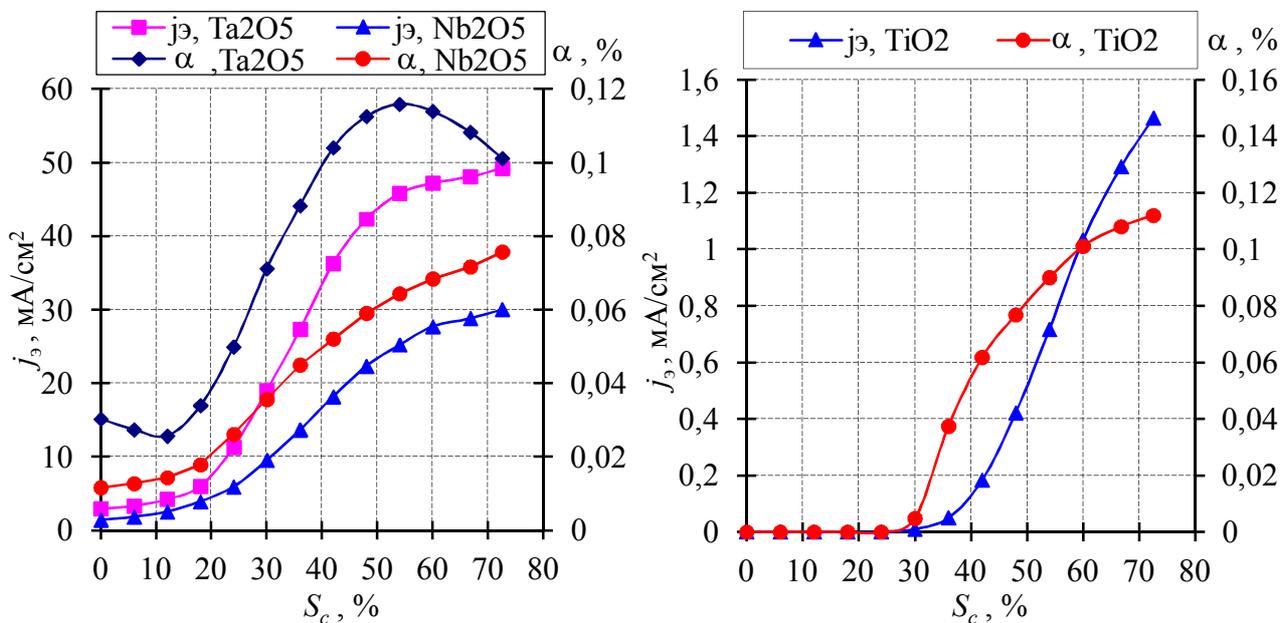


Рисунок 13 – Зависимость плотности эмиссионного тока ($j_э$) и эффективности эмиссии (α) для структур Al – диэлектрик – Al от степени их модификации углеродом – S_c (при положительной полярности на верхнем электроде, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., время формовки 1 ч, $U_\phi = 12$ В)

Детальное исследование электронной эмиссии показало, что основная причина повышения уровня электронной эмиссии заключается не только в повышении количества эмиссионных центров, но и в снижении электронного сродства формованного диэлектрика и повышении температуры электронов. Причина изменений была установлена с помощью электронной микроскопии.

Эксперимент проводился путем подачи однократного прямоугольного импульса напряжения с различной длительностью на структуры Al – SiO₂ – Al с модифицированным и немодифицированным диэлектриком. Длительность импульса подбиралась экспериментально подачей однократных импульсов на структуру до момента начала изменения проводимости. После воздействия одиночных импульсов на структуру Al – SiO₂ – Al с модифицированным и немодифицированным ($S_c = 0\%$) диэлектриком снималась реплика с верхнего электрода, которая анализировалась с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100К (рисунок 14).

В результате эксперимента было установлено, что основным механизмом влияния пористой структуры является изменение кинетики процесса электрической формовки. Установлено, что в случае модификации пленок оксидного диэлектрика углеродом формованные каналы образуются за меньшее время (10–20 мкс) из локальных шарообразных вздутий с начальным диаметром порядка 0,01–0,05 мкм, равномерно расположенных на поверхности активной области (рисунок 14, б). Процесс развивается довольно стремительно и заканчивается взрывообразным отрывом верхнего электрода в локальных местах, что является следствием термоионизационного расширения газа в порах в совокупности с высвобождением газового компонента диэлектрика, оказывающим повышение давления на пленку верхнего электрода. Это обуславливает образование ФК преимущественно круглой формы с малым диаметром: 0,08–0,15 мкм. Такой процесс исключает попадание материала верхнего электрода в тело канала, что приводит к снижению его электропроводности и скорости разрастания – деградации. При этом верхний электрод приподнимается над ФК с образованием нанозазора, приводящего к развитию сильных электрических полей.

В структурах Al – SiO₂ – Al с немодифицированным диэлектриком (см. рисунок 14, а) ФК развивался довольно долго с преобладанием плавления пленки верхнего электрода, а затем его отрывом под давлением газов, образующихся при разложении диэлектрика. Длительный процесс плавления пленки верхнего электрода способствует значительному разогреву прилегающих к ФК областей и укрупнению дефектов в диэлектрике. В результате процесс плавления охватывает довольно большую область, вследствие чего образуются ФК неправильной формы со средним размером 0,5–1,5 мкм. При этом происходит диффузия материала верхнего электрода в тело ФК, а его край отступает от него на значительное расстояние (см. рисунок 14, а). Диффузия материала верхнего электрода в тело ФК приводит к увеличению его проводимости, что в совокупности с увеличением геометрических размеров приводит к протеканию больших сквозных токов в каждом канале.

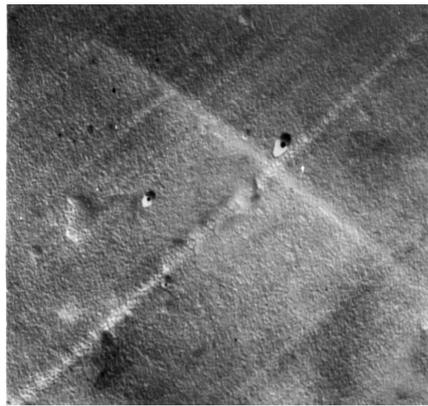
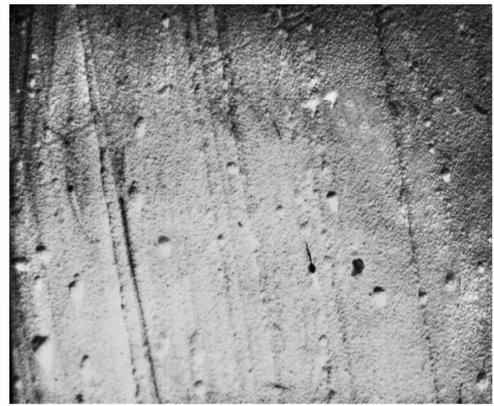
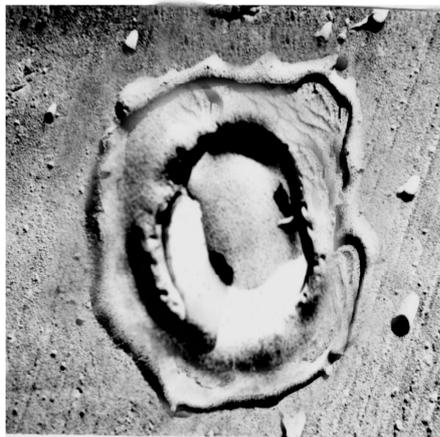
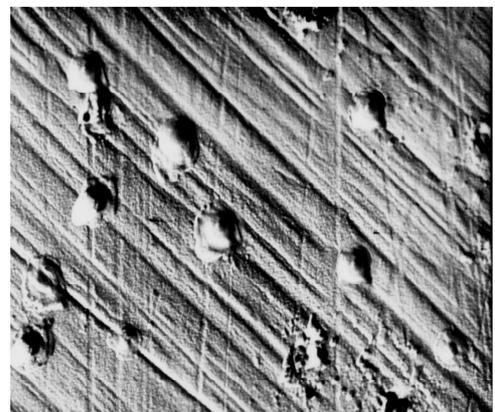
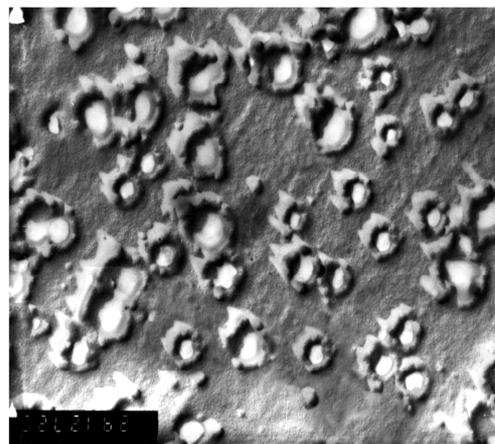

 $t_n=0 \text{ мкс}$
 $t_n=0 \text{ мкс}$

 $t_n=40 \text{ мкс}$
 $t_n=10 \text{ мкс}$

 $t_n=90 \text{ мкс}$
 $t_n=200 \text{ мкс}$

a
б

Рисунок 14 – Микрофотографии поверхности неформованных структур Al – SiO₂ – Al с немодифицированным ($S_c = 0 \%$) (*a*) и модифицированным ($S_c = 72 \%$) (*б*) диэлектриком после воздействия однократных импульсов напряжения амплитудой 12 В с различной длительностью (при положительной полярности на верхнем электроде, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст.)

Хорошая корреляция между диаметром шарообразных вздутий и средним размером пор позволяет полагать, что ФК образуются преимущественно в области пор. При этом локальность электрического поля формируется не за счет рельефа нижнего электрода, как это наблюдается в случае немодифицированного диэлектрика, а преимущественно за счет усиления электрического поля в самих порах в совокупности с локальным уменьшением толщины за счет «провисания» пленки верхнего электрода вглубь пор. Это приводит к увеличению плотности ФК с ростом степени модификации пленок углеродом, а также снижению влияния «эффекта площади».

Исследование кинетики развития процесса электрической формовки в структурах $Al - Ta_2O_5 - Al$, $Al - Nb_2O_5 - Al$, $Al - TiO_2 - Al$ с модифицированными и немодифицированными диэлектриками, также так же как и в случае со структурой $Al - SiO_2 - Al$, показали, что модификация пленок рабочего диэлектрика углеродом приводит к образованию ФК преимущественно круглой формы с диаметром 0,15–0,4 мкм. Увеличение размеров ФК объясняется большими размерами пор в пленках по сравнению с SiO_2 .

Снижение деградации формованных структур, модифицированных углеродом, происходит из-за снижения мощности, выделяющейся в единичном ФК вследствие уменьшения его проводимости, а также перераспределения напряжения по активной области.

Пятая глава посвящена исследованию физических свойств диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом.

Исследования физических свойств диэлектрических пленок, модифицированных углеродом, проводились на системе пленка – подложка без нанесения верхнего электрода. В качестве подложек использовались стандартные химически полированные пластины кремния марки КЭФ-4.5-70 (111) толщиной 250 мкм, применяющиеся в микроэлектронике, а также кристаллы поваренной соли ($NaCl$), тщательно отшлифованные до 12-го класса чистоты. Кристаллы $NaCl$ обладают очень широкой запрещенной зоной – 9 эВ, что позволяет проводить спектрометрические исследования в диапазоне 0,2–16 мкм. Толщина исследуемых пленок SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 в различных экспериментах варьировалась в диапазоне 0,1–1 мкм.

Исследование спектров пропускания пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 показало уменьшение оптической щели Тауца с ростом степени их модификации углеродом – S_c (рисунок 15). Основная причина уменьшения оптической щели Тауца, заключается в образовании электронных уровней захвата (ловушек) в запрещенной зоне диэлектрика, локализованных преимущественно на границах пор. Ловушки приводят к захвату электронов и, тем самым, к дополнительному поглощению в области края фундаментальной полосы. Очевидно, что ширина оптической щели Тауца является фундаментальным параметром материала, характеризующим в том числе межзонные электронные переходы, и ее изменение отражается на электрических характеристиках оксидных пленок, модифицированных углеродом, в частности на электропроводности.

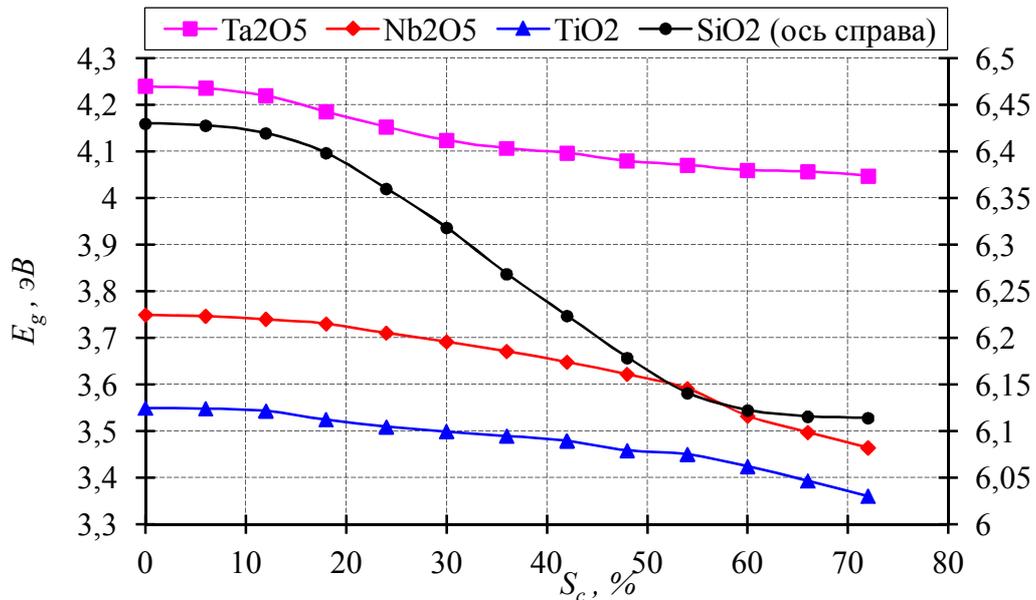


Рисунок 15 – Зависимость оптической щели Тауца для пленок SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 от степени их модификации углеродом – S_c

Показатель преломления по мере модификации исследуемых пленок углеродом уменьшался в среднем на 15–20 %, а вид характеристик хорошо коррелирует с изменением диэлектрической проницаемости. При выдержке пленок SiO_2 в спирте показатель преломления возрастает на величину, пропорциональную плотности исходных пор, что свидетельствует о наличии системы связанных пор.

Исследование пористости методом емкостной порометрии показало, что с ростом степени модификации пленок углеродом, пористость пленок значительно увеличивается, достигая предельного значения при $S_c \approx 50 \%$ (рисунок 16, а). По мере увеличения пористости растет и величина их связанности k , изменяясь практически на порядок до уровня 0,15 – 0,2, что свидетельствует о появлении взаимодействия между порами и образованию узких каналов связующих их между собой. Разница в значениях пористости, связана с разными размерами пор в пленках оксидных диэлектриков SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , что подтверждается исследованиями структуры в главе 2, а также распределением пор по размерам (рисунок 16, б).

Важный практический интерес представляет зависимость параметров пористости от толщины пленки. Экспериментально установлено, что рост толщины пленки приводит к осаждению большей части материала на краях пор, что вызывает их постепенное зарастание. Кроме того, при формировании толстых пленок значительно возрастает время их нанесения, вследствие чего происходит их сильный разогрев в процессе осаждения, который, являясь дополнительным фактором отжига, может приводить к спеканию мелких пор. Данные факторы, действуя в разной степени, приводят к резкому снижению пористости и коэффициента связанности пор при толщинах более 400 нм (рисунок 17). Также происходит увеличение беспористого остова пленки за счет проблем отвода продуктов реакции из пор с возрастающим аспектным соотношением.

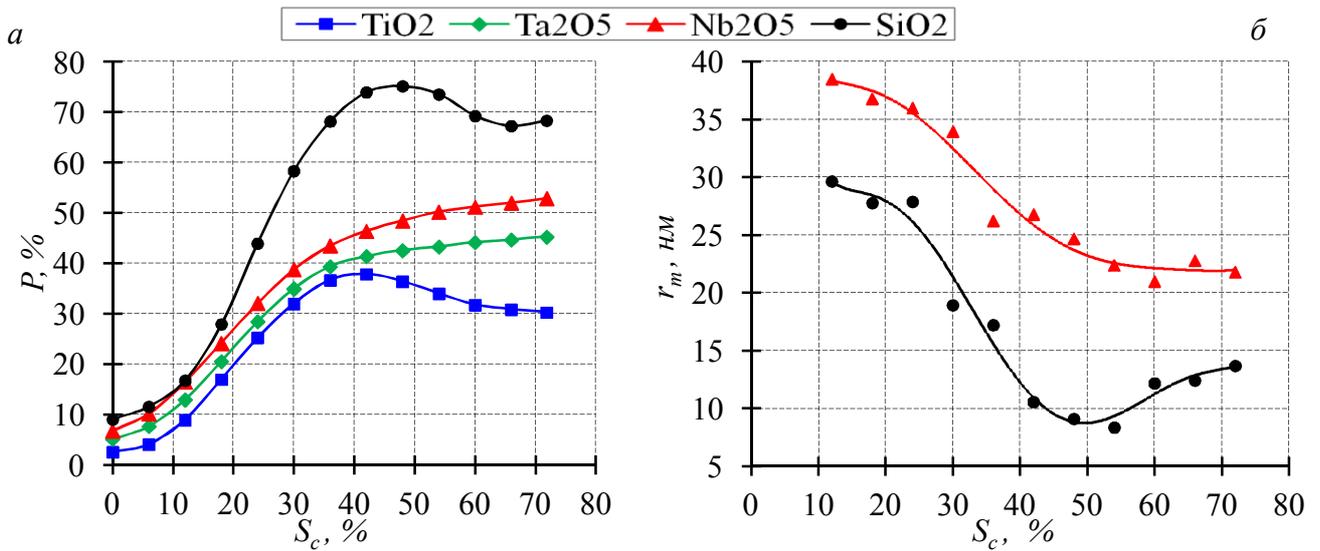


Рисунок 16 – Зависимость относительной пористости P для структур Al – диэлектрик – n -Si (а), а также радиуса пор, соответствующих максимальной относительной плотности (б) от степени их модификации углеродом – S_c

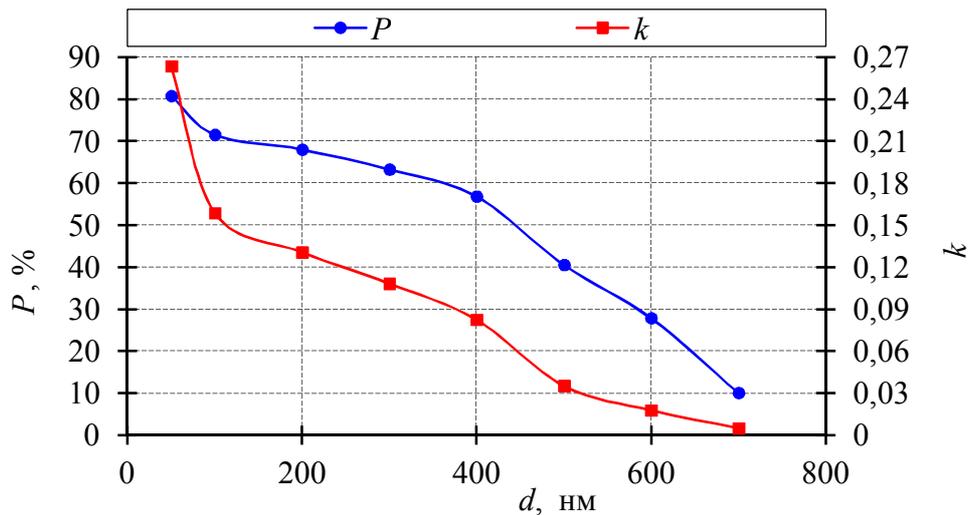


Рисунок 17 – Зависимость пористости P и коэффициента связанности пор k пленки SiO₂, модифицированной углеродом ($S_c = 48\%$), от толщины

Исследование механических свойств пленок показало уменьшение микротвердости и модуля Юнга в 1,2–1,4 раза, адгезии – в 1,5–1,8 раз и износостойкости – в 1,5–2 раза. Уровень их снижения определяется степенью модификации пленок оксидных диэлектриков SiO₂, TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ углеродом. При этом на зависимости коэффициента трения модифицированных пленок появляется довольно значительная флуктуация, связанная, вероятнее всего, с большей шероховатостью модифицированных пленок.

Основной причиной уменьшения микротвердости является образование пористой структуры в приповерхностном слое. Снижение адгезии и износостойкости связано как с уменьшением микротвердости, так и с увеличением шероховатости вследствие образования пористой структуры.

Механические напряжения в пленках, измеренные по стреле прогиба круглой кремниевой пластины, также уменьшаются по мере увеличения степени их модификации углеродом (рисунок 18). Увеличение пористости пленок приводит к возникновению пустот, снижающих механические напряжения в их окрестности.

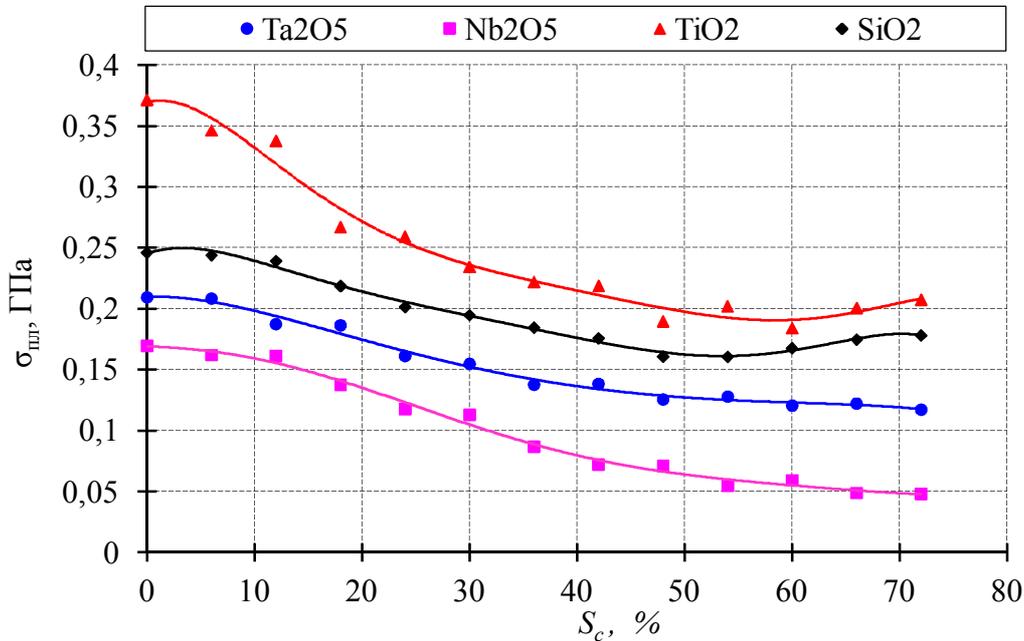


Рисунок 18 – Зависимость величины механических напряжений в пленках оксидных диэлектриков TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SiO_2 толщиной 0,45 мкм, нанесенных на кремниевую пластину марки КЭФ-4.5-70 (111) толщиной 250 мкм, от степени модификации пленок углеродом S_c

Стоит отметить, что наибольшими растягивающими напряжениями (на уровне 0,37 ГПа) обладает немодифицированная пленка TiO_2 . Модификация пленок TiO_2 углеродом приводит к уменьшению механического напряжения, а при высоких значениях S_c напряжения в пленке TiO_2 приближаются к значениям, которые наблюдаются в модифицированной пленке SiO_2 . Большая динамика снижения механических напряжений в пленках TiO_2 может быть объяснена большим радиусом пор, способствующих уменьшению напряжения.

Шестая глава посвящена практическим аспектам использования пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом, в устройствах микро- и нанoeлектроники.

МДМ-катод. Использование в качестве активного слоя модифицированных углеродом оксидных диэлектриков позволило получить достаточные для практического применения эксплуатационные характеристики ненакаливаемых эмиттеров электронов на основе формованных МДМ-структур. В результате была разработана и запатентована конструкция МДМ-катада.

Разработанная конструкция может быть изготовлена как в дискретном, так и в матричном исполнении, что позволяет использовать ее для создания вакуумного люминесцентного экрана на основе формованных МДМ-структур.

Датчик влажности и углеводородов. Исследование электрических свойств пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом (см. главу 3), показало наличие в них высокой адсорбционной способности, что объясняется высокой пористостью и большой удельной поверхностью. Следовательно, в их структуре заложена естественная возможность использования высокой чувствительности электрофизических параметров пористого слоя с металлом или полупроводником к внешним факторам, в частности к адсорбции газов и паров воды, что позволяет использовать их в качестве активных элементов датчиков.

Разработана и запатентована конструкция активного элемента датчика влажности и углеводородов в планарном и сэндвич вариантах. Разработанная конструкция позволяет производить количественные оценки как по изменению электропроводности, так и емкости структуры. Для ускорения реакции сенсора конструкция оснащена также запатентованным тонкопленочным нагревателем.

Просветляющие покрытия. В результате исследования оптических свойств оксидных диэлектриков (см. главу 5) установлена возможность управления показателем преломления за счет изменения степени модификации пленок углеродом S_c . При модификации пленок углеродом происходит изменение микрорельефа и формирование игловидных волокон, имеющих нанометровые размеры, с поверхностной плотностью до 10^{10} см^{-2} (см. главу 2). В связи с этим разработанная технология является перспективной для создания просветляющих покрытий широкой номенклатуры и может быть особенно востребована при изготовлении высокоэффективных светодиодов, в том числе синих светодиодов на основе гетероструктур InGaN/GaN.

Моделирование оптических процессов и экспериментальные исследования, подтвердили высокую эффективность просветляющих покрытий на основе модифицированных углеродом пленок SiO_2 . Основываясь на полученных результатах, были разработаны и запатентованы технические решения по увеличению внешнего квантового выхода синих светодиодов на основе гетероструктур InGaN/GaN. Суть изобретения заключается в нанесении на поверхность гетероструктуры однослойного или многослойного просветляющего покрытия на основе пористых пленок SiO_2 , модифицированных углеродом, что позволяет повысить внешний квантовый выход. Повышение становится еще более значительным, если предварительно нанести слой растекания тока на основе разработанной оптически прозрачной проводящей пленки оксида индия, легированной оловом.

Изолирующие слои с низкой диэлектрической проницаемостью. Исследования электрических свойств пленок диоксида кремния показали возможность управления значением диэлектрической проницаемости и пористости за счет изменения степени модификации пленок углеродом S_c . Данная технология осуществляется в вакууме и полностью совместима с технологией изготовления интегральных схем. Кроме того, как показали исследования, при модификации пленок SiO_2 углеродом улучшаются их диэлектрические свойства, в частности снижается тангенс угла диэлектрических потерь и электропроводность.

Проблема наличия открытых пор на поверхности решается при толщинах изоляции больше 0,4 мкм за счет зарастания и захлопывания пор. В случае более тонких пленок возможно осаждение дополнительных слоев на пористую поверхность модифицированных пленок SiO_2 , обладающих максимальным заполнением и закрытой структурой объема каналов пор.

Трековые мембраны. Формирование мезопористой структуры с управляемым размером пор позволяет расширить функционал и номенклатуру ассиметричных трековых мембран, применяемых для фильтров обратного осмоса. Разработаны технические решения по нанесению темплейтных шаблонов в виде пористых пленок SiO_2 , модифицированных углеродом, на легкоплавкие полиэтилентерефталатные пленки в плазме тлеющего разряда.

Мемристор. В пористой структуре с развитой поверхностью увеличивается концентрация валентных электронов вследствие большого числа разорванных межатомных связей, а также образуется большое количество кислородных вакансий, являющихся донорными центрами. Это позволяет создавать на основе пористых оксидных материалов пассивные элементы с нелинейными характеристиками, которые способны менять свое сопротивление в зависимости от протекающего через них тока, – мемристоры.

Образование мезопористой структуры при модификации оксидных диэлектриков углеродом (см. главу 2), повлиявшее на их электрические свойства (см. главу 3), позволяет использовать такие диэлектрики в качестве основы при создании мемристора. Начальные исследования, проведенные на структурах $\text{Mo} - \text{TiO}_x - \text{TiO}_2 - \text{Cu}$, $\text{Mo} - \text{TiO}_2 - \text{Ni}$ с активными слоями оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом, показали перспективность их применения для создания матричных мемристорных структур.

Рентгеновские волноводы. Рентгеновские волноводы состоят из пары ультратонких слоев и канала между ними из более легкого материала толщиной в несколько десятков нанометров. Слоистые наноструктуры на основе пористых углеродных пленок, заключенных между слоями из тяжелых металлов (W, Ta), стали новыми волноводными радиаторами рентгеновского излучения, возникающего, когда релятивистские электроны пересекают волновод под скользящими углами к его слоям.

Разрабатываемые слоистые наноструктуры могут быть применены для создания рентгенооптических элементов, используемых для фокусировки и коллимации рентгеновского излучения, формирования рентгеновских микрозондов и конденсоров.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Реализация целей и задач диссертационного исследования позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Распыление составной двухкомпонентной мишени с графитовыми включениями методом реактивного катодного распыления в атмосфере кислорода приводит к образованию в сформированной оксидной пленке пористой структуры состоящей из пористого и барьерного слоев. При этом пористый слой можно представить в виде плотной упаковки стержней

исходного материала с преобладанием координационного числа 4. Пористый слой занимает большую часть объема, барьерный слой (остов) – достаточно тонкая и плотная пленка, расположенная у основания пор.

2. Увеличение относительной площади, занимаемой графитом на составной двухкомпонентной мишени с 18 до 72 %, приводит к уменьшению эффективного радиуса пор в диапазоне 40–10 нм и увеличению пористости в диапазоне 10–75 %. По классификации Дубинина М.М. данный вид пор может быть отнесен к мезопорам, или переходным. Увеличение толщины пленок свыше 400 нм приводит к снижению пористости за счет осаждения большей части материала на краях пор, что вызывает их постепенное зарастание.

3. Углерод в объеме диэлектрика отсутствует как в чистом виде, так и в виде соединений (карбидов), вследствие его ухода в составе соединения CO_2 , приводящему к разрыхлению пленки и формированию развитой самоорганизующейся пористой структуры. Уровень разрыхления, влияющий на параметры пористости, определяется интенсивностью протекания химической реакции, а следовательно, количеством углерода поступающего на подложку.

4. Образование пористой структуры в оксидном диэлектрике приводит к образованию пустот, способствующих снижению диэлектрической проницаемости в 1,6–2 раза и электрической прочности в 4–10 раз, а также формированию обедненных областей вследствие захвата носителей заряда ловушками, локализованными преимущественно на поверхности пор, что приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь в 3–5 раз, проводимости в 5–10 раз, а также к изменению механизма электропроводности на прыжковый (механизм Мотта). При этом структура приобретает высокую чувствительность вышеперечисленных электрофизических свойств пористого слоя к внешним факторам, в частности к адсорбции паров воды, что является следствием протекания процессов полимолекулярной адсорбции влаги и капиллярной конденсации, свойственных для мезопористых материалов. Кинетика изменения электрофизических свойств структуры на ВЧ при сорбции/десорбции паров воды значительно выше, чем на более низких частотах, и время установления равновесных значений составляет около 5 мин. Температура фазового перехода (вода-лед) для пленок модифицированных углеродом смещается на 5–10 °С в низкотемпературную область, что объясняется разными условиями кристаллизации и плавления в узких порах по сравнению с объемом.

5. Пористая структура активного диэлектрика приводит к изменению кинетики процесса электрической формовки. Формованные каналы в этом случае образуются за меньшее время (10–20 мкс) из локальных шарообразных вздутий с начальным диаметром порядка 0,01–0,05 мкм, равномерно расположенных на поверхности активной области. Процесс развивается довольно стремительно и заканчивается взрывообразным отрывом верхнего электрода в локальных местах, что является следствием термоионизационного расширения газа в порах в совокупности с высвобождением газового компонента диэлектрика, оказывающим повышение давления на пленку верхнего электрода. При этом локальность электрического поля формируется не

за счет рельефа нижнего электрода, как это наблюдается в случае немодифицированного диэлектрика, а преимущественно за счет усиления электрического поля в самих порах в совокупности с локальным уменьшением толщины за счет «провисания» пленки верхнего электрода вглубь пор. Это приводит к увеличению плотности ФК с ростом пористости, а также снижению влияния «эффекта площади». Взрывообразный процесс отрыва верхнего электрода исключает попадание его в тело канала, что приводит к снижению его электропроводности и скорости разрастания – деградации.

6. Увеличение плотности эмиссионного тока в 5–15 раз с формованных структур металл – диэлектрик – металл с пористыми оксидными пленками является следствием изменения кинетики образования формованных каналов.

7. Уменьшение величины оптической щели Тауца при увеличении пористости оксидных диэлектриков связано с образованием электронных уровней захвата (ловушек) в запрещенной зоне. Уменьшение относительного показателя преломления связано с наличием пористой структуры, параметры которой определяются степенью модификации углеродом.

8. Образование пористой структуры при модификации пленок углеродом приводит к уменьшению микротвердости и модуля Юнга в 1,2–1,4 раза, адгезии в 1,5–1,8 раз и износостойкости в 1,5–2 раза, а также механических напряжений в 1,5–2 раза.

9. Универсальность механизма воздействия углерода на структуру, состав, электрические, оптические и механические свойства исследуемых диэлектриков TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 позволяет трансформировать его к любым оксидным диэлектрикам, формируемым в плазме тлеющего разряда, с учетом их физико-химических особенностей.

10. Полученные результаты значительно расширяют научные знания о механизмах влияния углерода на структуру, электрические, оптические и механические свойства оксидных пленок, формируемых в плазме тлеющего разряда. Возможность управления электрофизическими и оптическими свойствами оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом, позволяет расширить отечественную электронную компонентную базы микро- и нанoeлектроники, с одновременной возможностью встраивания в типовые технологические операции при их изготовлении.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации по теме диссертации в докладах на международных конференциях индексируемых базами данных *Scopus*

1. Saharov Y.V. The electron-energy distribution and angular distribution of electrons radiated by the MIM (metal-insulator-metal) – cathode / P.E. Troyan, L.A. Troyan, Y.V. Saharov // Processing of 14th International Vacuum Microelectronics Conference, August 12–16, Davis, CA, USA. – 2001. – P. 89–90.
2. Danilina T.I. Properties of composite films obtained by ion-plasma atomizing / T.I. Danilina, Ju.V. Sakharov // 11th International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists «Modern Techniques and Technologies», MTT' 2005, Tomsk, Russian Federation, 28 March – 1 April 2005. – P. 135–137.

3. Sakharov Y.V. Porous silicon dioxide films synthesis and their electrical properties / Y.V. Sakharov, P.E. Troyan // International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE, 2014, Saratov, Russian Federation, 25 – 26 September 2014. – 2014. – P. 378–381.
4. Sakharov Yu.V. Technology of porous silicon dioxide films syntesis and their electrical properties / Yu.V. Sakharov, P. E. Troyan // 24th International Crimean Confernce Microwave & Telecommuncation Technology CriMiCo-2014, September 7–13, 2014, Sevastopol, Crimea, Russia. – 2014. – Vol. 2. – P. 682–683.
5. Troyan P.E. Synthesis of conducting films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ with the method of magnetron sputtering and their electrophysical properties / P.E. Troyan, Y.S. Zhidik, Y.V. Sakharov // IEEE 15th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM 2014, Altai, Russian Federation, 30 June – 4 July 2014. – 2014. – P. 98–101.
6. Obtaining memristor elements based on non-noble materials / P. Troyan, Y. Sakharov, E. Zhidik // 4th International Young Researchers Conference on Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects, YSSIP – 2107. – MATEC Web of Conferences, Vol.143, 03009 (2018).

Патенты по теме диссертации

1. Способ получения пористого диоксида кремния: патент на изобретение № 2439743 Рос. Федерация: МПК: H01L 21/316, B82B 3/00 / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2010118778/28; заявл. 11.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.
2. Чувствительный элемент датчика углеводородов: патент на полезную модель №101197 Рос. Федерация: МПК: G01N 27/12 / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2010116215/28; заявл. 23.04.2010; опубл.10.01.2011, Бюл. № 1.
3. МДМ-катод: патент на полезную модель №107399 Рос. Федерация: МПК: H01J 9/02. / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян; заявитель и патентообладатель Томск. Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2011100753/07 ; заявл. 12.01.2011 ; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22.
4. Полупроводниковый светоизлучающий прибор: патент на изобретение №2461916 Рос. Федерация: МПК: H01L 33/16 / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян ; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2011100759/28; заявл. 12.01.2011; опубл. 20.09.2012 Бюл. №26.
5. Способ изготовления светодиода: патент на изобретение № 2485630 Рос. Федерация: МПК: H01L 33/00 / Т.И. Данилина, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, И.А. Чистоедова; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2011132814/28 заявл. 08.04.2011 ; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

6. Тонкопленочный нагревательный элемент: патент на полезную модель №144827 Рос. Федерация: МПК: H05B 3/84 / Ю.С. Жидик, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – №2014109514/07 ; заявл. 12.03.2014 ; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25.

Монографии по теме диссертации

1. Троян П.Е. Электрическая формовка тонкопленочных структур металл – диэлектрик – металл в сильных электрических полях / П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров. – Томск : Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2013. – 248 с.

Публикации по теме диссертации в российских научных журналах и журналах, входящих в международные базы данных, рекомендованные ВАК

1. Троян П.Е. Роль углеводородов в процессе электрической формовки МДМ-систем / П.Е.Троян, А.А. Жигальский, Ю.В. Сахаров // Изв. вузов. Физика. – 2003. – № 2. – С. 36–39.
2. Sakharov Yu.V. The effect of water vapor on the Conductivity and Emission Properties of the formed Mo-Si_xN_yO_z-Al structure / Yu.V. Sakharov // Russian Physics Journal. – 2004. – Vol. 47, Issue 1. – P. 69–74.
3. Troyan P.E. An electron-microscopic study of SiO₂ films with a carbon impurity / P.E. Troyan, Yu.V. Sakharov, A.A. Zhigal'skii, A.S. Makrushin // Russian Physics Journal. – 2006. – February. – Vol. 49, Issue 2. – P. 219–220.
4. Сахаров Ю.В. Исследование свойств пленок пористого диоксида кремния нанометровой толщины / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, С.П. Усов // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2010. – № 1 (21), Ч. 2. – С. 118–122.
5. Казимиров А.И. Исследование гетероструктур на основе слоев с широкой запрещенной зоной / А.И. Казимиров, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2010. – № 2 (22), Ч. 1. – С. 201–203.
6. Контроль формовки МДМ-структур нанoeлектроники в сильных электрических полях / П.Ю. Гуляев, В.И. Зеленский, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян // Ползуновский вестник. – 2010. – № 2. – С. 68–71.
7. Усов С.П. Датчик газообразных углеводородов на основе пористой пленки SiO₂+C нанометровой толщины / С.П. Усов, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2010. – № 2(22), Ч. 1. – С. 187–190.
8. Изготовление, анализ структуры и тестирование слоистых наноструктур для генерации острофокусных пучков рентгеновского излучения быстрыми электронами / В.В. Каплин, Ю.В. Сахаров, В.В. Сохорева, П.Е. Троян, С.Р. Углов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т.53, № 10. – С.247–251.

9. Сахаров Ю.В. Исследование пористых пленок диоксида кремния / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2011. – № 2 (24), Ч. 2. – С. 77–80.
10. Сахаров Ю.В. Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, Ю.С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 1(31). – С. 99–102.
11. Сахаров Ю.В. Особенности синтеза и свойств формованной МДМ-структуры с пористым диэлектриком / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян // Известия вузов. Электроника. – 2014. – № 6. – С. 9–13.
12. Сахаров Ю.В. Технология синтеза и свойства пористых оксидных пленок / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, Ю.С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2015, декабрь. – № 4 (38). – С. 72–75.
13. Сахаров Ю.В. Исследование механизмов электропроводности пленок оксида индия, легированного оловом / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, Ю.С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2015. – № 3 (37). – С. 85–88.
14. Ионно-плазменные методы получения наноструктур / Т.И. Данилина, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, Ю.С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2017. – № 3 (20). – С. 85–90.
15. Сахаров Ю.В. Структура и свойства оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом / Ю.В. Сахаров // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. – 2018. – Т.10, № 2. – С. 12–19.
16. Сахаров Ю.В. Структура, модели и технологии изготовления нанопористых материалов (обзор) / Ю.В. Сахаров // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. – 2018. – Т.10, № 3. – С. 3–15.