

05;06;12

Функциональные свойства гетероструктур кремний/несобственный оксид

© Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет

Поступило в Редакцию 27 декабря 1996 г.

Показана возможность использования структур металл–оксид–полупроводник Al/SnO₂/Si и Al/WO₃/Si в качестве фотодиодов с большой площадью гетероперехода. Для структуры с пленкой аморфного триоксида вольфрама (*a*-WO₃) перспективные применения связаны с созданием варикапов и фотоварикапов, а также химических сенсоров емкостного типа.

Наряду с основной тенденцией в электронике к миниатюризации функциональных элементов наблюдается устойчивая потребность и в структурах большой площади, например фотоприемниках, дисплеях, сенсорах для "искусственного обоняния".

Уникальные качества гетерограницы *c*-Si/SiO₂ делают эту систему основой современной полупроводниковой микроэлектроники [1]. Сочетание развитой кремниевой технологии с использованием других оксидных слоев, в том числе неидеальных диэлектриков, позволяет существенно разнообразить диапазон функциональных свойств таких структур.

Пленки диоксида олова используются в качестве прозрачных проводников, рабочих слоев нагревателей, химических сенсоров. Высокая чувствительность электрофизических и оптических свойств триоксида вольфрама к стехиометрии (дефициту в анионной подрешетке и наличию катионов внедрения в структурные пустоты) создает предпосылки использования этого материала в качестве активного слоя в сенсорах, индикаторных приборах, фотоэлектрохимических устройствах.

Кремниевые гетероструктуры с тонкими *a*-WO₃ исследовались в ряде работ [2–7], основной задачей которых было установление различных особенностей электро-, фото- и термохромизма в аморфном триоксиде вольфрама, для чего использовалась высокая чувствительность электрофизических параметров гетерограницы к электронным процессам

в оксидном слое. Помимо информативного инструмента исследования такая структура обладает функциональными возможностями, представляющими самостоятельный интерес.

В настоящей работе сообщается об исследовании некоторых электрофизических характеристик металл–оксид–полупроводник структур $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{Si}$ и $\text{Al}/\text{WO}_3/\text{Si}$. И в том и в другом случае разупорядоченное строение пленок оксидов определяет их особые характеристики — преобладание поверхностных свойств над объемными, высокую ионную проводимость, большее значение ширины щели подвижности (для $\alpha\text{-WO}_3$).

Гетероструктуры $\text{Al}/\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ были получены вакуумной конденсацией термически испаренных оксида и металла. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния преимущественно марки КЭФ-4,5 ориентации (001). Микрокристаллические пленки диоксида олова наносили методами магнетронного распыления на постоянном токе и высокой частоте. Толщину оксидных пленок варьировали в пределах 50–500 нм. Площадь верхнего электрода тестовых структур составляла $0.5 \times 1.0 \text{ мм}^2$. О корреляции локального порядка и структуры пленок с технологией сообщалось, например, в работах [8,9]. Вольт-амперные и высокочастотные вольт-фарадные характеристики измерялись по обычным методикам, как в работах [4,10].

На рис. 1, а представлены обратные ветви вольт-амперных характеристик структур WO_3/Si и SnO_2/Si . Освещение белым светом с удельной мощностью 0.01 Вт/см^2 вызывает изменения вольт-амперных характеристик, обычные для фотодиодов. Исследование их спектральной чувствительности показало, что фотовольтаический эффект связан главным образом с генерацией фотоносителей в кремнии (максимум фототока лежит в ближней инфракрасной области).

Абсолютные значения фототока в обеих структурах в силу значительного сопротивления оксидных слоев недостаточны для практической утилизации солнечной энергии. Однако для фотодиодов специального назначения возможность получения гетерограницы большой площади и ее облучения через прозрачный слой оксида может представлять определенное преимущество [10].

Емкость структуры WO_3/Si также изменяется не только в зависимости от приложенного напряжения, но и от освещения, что является физической основой ее работы как варикапа или фотоварикапа. На рис. 1, б приведена высокочастотная вольт-фарадная характеристика

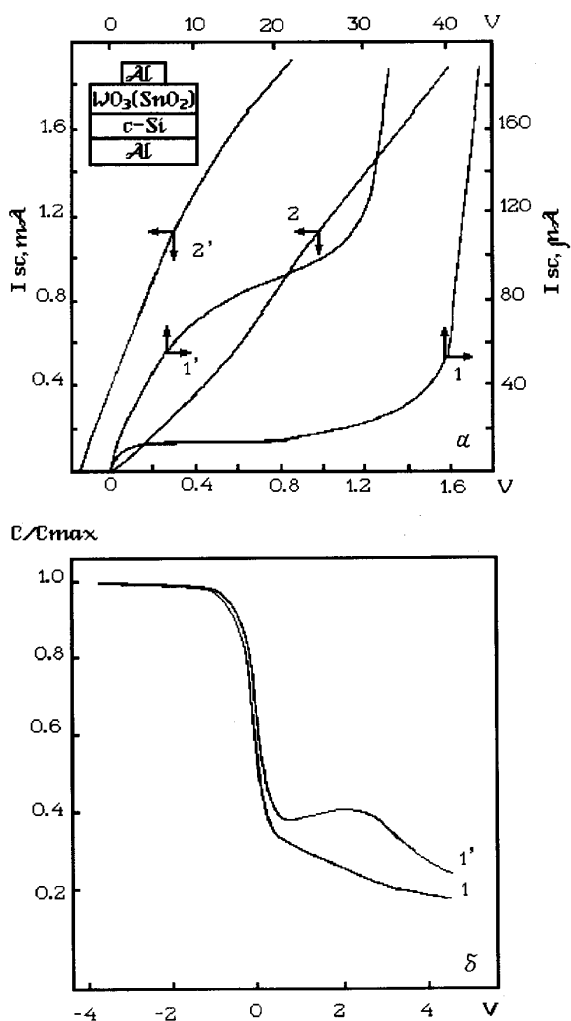


Рис. 1. *a* — зависимость тока короткого замыкания I_{sc} от обратного смещения V для гетеродиодов $Al/WO_3/n-Si$ и $Al/SnO_2/n-Si$ в темноте и с освещением (кривые I, I' и $2, 2'$ соответственно); *b* — высокочастотная вольт-фарадная характеристика гетероструктуры $Al/a-WO_3/p-Si$ в темноте (I) и с освещением (I'). Частота тестового сигнала 1 МГц, амплитуда — 20 мВ.

для случая подложки p -Si. Отметим, что коэффициент перекрытия емкости (в данном случае равный ~ 5) может быть и больше 10 [2,5], что существенно превышает, например, характеристики аналогичной структуры Al/Sm₂O₃/Si [11] при сопоставимой крутизне вольт-фарадной характеристики.

Для структуры с пленкой SnO₂ более высокая проводимость оксидного слоя не позволила измерить равновесные вольт-фарадные характеристики.

Возможность использования этих диодных структур как (фото)-детекторов газов аналогично работам [12,13] составляет предмет отдельного исследования. Здесь же мы отметим возможный вариант работы структуры WO₃/Si как химического сенсора емкостного типа.

В работах [4,5] гетероструктура α -WO₃/Si была использована для исследования особенностей фото- и электрохромизма в тонких пленках аморфного триоксида вольфрама. Электрофизические параметры гетероструктуры α -WO₃/Si отличаются высокой чувствительностью к стехиометрии оксидного слоя. По существу, изменение вольт-фарадной характеристики в этих процессах демонстрирует работу этой структуры как химического сенсора водорода (рис. 2, а).

Двойная инжекция электронов и протонов из раствора электролита или фотоинжекция водорода при ультрафиолетовом облучении приводят к частичному восстановлению WO₃ и появлению ионов вольфрама в более низкой степени окисления (+5). Это приводит к увеличению плотности отрицательного эффективного заряда и к соответствующему сдвигу вольт-фарадной характеристики структуры металл-оксид-полупроводник. И в фото-, и в электрохромном процессах происходит внедрение водорода в структурные пустоты WO₃, что вызывает соответствующие энергетические перестройки [5], приводящие к образованию водородно-вольфрамовых бронз [14]. Причем эта окислительно-восстановительная реакция является обратимой.

Известно, что пленки α -WO₃ хемосорбируют воду [8] и другие водородсодержащие вещества, являющиеся усилителями фотохромизма, — спирты, альдегиды и др., отщепление протонов от которых приводит к следствиям, аналогичным прямой инжекции водорода (рис. 2, б).

Измерения вольт-фарадных характеристик проводили при комнатной температуре, при которой кинетика процессов адсорбции-десорбции неудовлетворительна (часы) для практического детектирования газов,

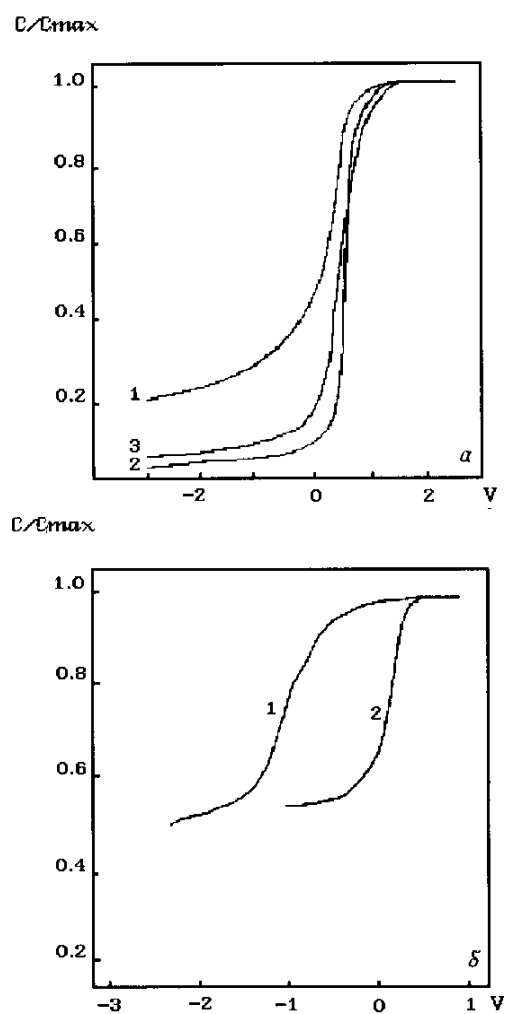


Рис. 2. *a* — высокочастотная вольт-фарадная характеристика гетероструктуры $Al/a-WO_3/n-Si$ (1) и ее изменение при инжекции в триоксид вольфрама водорода в фотохромном (2) и электрохромном (3) процессах; *b* — высокочастотная вольт-фарадная характеристика гетероструктуры $Al/a-WO_3/n-Si$ до (1), после (2) ее выдержки в насыщенных парах этанола в течение суток.

поэтому рис. 2, б лишь демонстрирует максимально возможное изменение емкости структуры $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ в присутствии паров этанола.

Важной отличительной чертой аморфного триоксида вольфрама как активного слоя для сенсоров водорода и водородсодержащих соединений является объемный механизм процесса, обеспечивающий работу в широком диапазоне концентраций, значительная пористость пленки и большое отношение поверхность/объем, что может обеспечить высокое быстродействие сенсора при сравнительно низких температурах.

Именно аморфные пленки триоксида вольфрама проявляют наиболее ярко электрохромные или сенсорные свойства, но термодинамическая нестабильность является причиной временной деградации их характеристик (эффект "старения") [8]. Эта проблема может быть частично решена получением поликристаллических пленок с определенной текстурой [14], для которых сохраняется высокая ионная проводимость, характерная для $\alpha\text{-WO}_3$.

Полифункциональный характер исследованных структур, дающий принципиальную возможность использования одного материала в качестве активного слоя в структурах различного назначения (прозрачных контактах, физических и химических сенсорах, устройствах визуализации информации), является потенциально важным достоинством в решении задач их интеграции и совместимости технологий.

Список литературы

- [1] Ретинский С.М. // Поверхность. 1995. № 7–8. С. 12–19.
- [2] Кукуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П. и др. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 10. С. 1957–1961.
- [3] Кукуев В.И., Тутов Е.А., Лесовой М.В. и др. // Поверхность. Физ., хим., мех. 1988. № 11. С. 87–92.
- [4] Titov E.A., Baev A.A. // *Apl. Surf. Sci.* 1995. V. 90. P. 33–38.
- [5] Тутов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А. и др. // ЖТФ. 1995. Т. 65. С. 117–124.
- [6] Галямов Б.Ш., Обвинцева И.Е., Рогинская Ю.Е. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 14. В. 3. С. 253–256.
- [7] Галямов Б.Ш., Обвинцева И.Е., Рогинская Ю.Е., Яновская М.И. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 2. С. 74–77.
- [8] Кукуев В.И., Тутов Е.А., Лесовой М.В., Домашевская Э.П. // Кристаллография. 1988. Т. 33. В. 6. С. 1551–1552.
- [9] Кукуев В.И., Сорокина Е.А., Томашпольский Ю.Я. и др. // Изв. РАН. Неорг. матер. 1995. Т. 31. С. 342–345.

- [10] *Tutov E.A., Baev A.A., Ryabtsev S.V., Tadeev A.V.* // Abstr. E-MRS Spring Meeting. Strasbourg, France, 1995. В/Р39.
- [11] *Рожков В.А., Трусова А.Ю., Бережной И.Г., Гончаров В.П.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 8. С. 183–186.
- [12] *Ковалевская Г.Г., Мередов М.М., Руссу Е.В.* и др. // ЖТФ. 1993. Т. 63. В. 2. С. 185–190.
- [13] *Слободчиков С.В., Ковалевская Г.Г., Салихов Х.М.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 66–70.
- [14] *Гаврилюк А.И., Прохвятилов В.Г., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 4. С. 982–992.