

*Рис. 4.* Зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров <sup>119</sup>Sn соединений  $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$  от параметра у/(1+y)

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bordovsky G., Marchenko A., Seregin P. Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton // Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.

# Т. М. Борисова, Р. А. Кастро

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СИНТЕЗА ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sup>\*</sup>

Проведено исследование диэлектрических свойств МДП-структур Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al на основе слоев оксида алюминия, полученных методом молекулярного наслаивания. Измерены температурно-частотные зависимости действительной (є`) и мнимой (є``) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь tgб (f) и проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) в области частот  $f = 1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{6}$  Гц. Установлено, что в изученных структурах имеет место релаксационная дисперсия є` и є``. Показано, что диэлектрические потери в оксидном слое обусловлены релаксационной поляризацией и сквозной проводимостью. Обнаружено существование прыжкового механизма проводимости с частотной зависимостью типа  $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$ . Оценены параметры энергетического спектра локализованных состояний: радиус локализации  $a = (3.66 \div 9.07)$  Å, плотность (N<sub>F</sub>) и разброс ( $\Delta E$ ) этих состояний N<sub>F</sub> = (8.34 ÷ 31.44)·10<sup>19</sup> эB<sup>-1</sup>·m<sup>-3</sup>,  $\Delta E \sim (10^{-2} \pm 10^{-3})$  эB, среднее время ( $\tau$ ) и расстояние ( $r_0$ ) прыжков  $\tau = 1$  мкс и  $r_0 = (75 \div 188)$  Å. Обнаруженные законометриости объясняются особенностями двух структур.

Ключевые слова: МДП-структура, оксидный слой, диэлектрические параметры.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Настоящая работа поддержана проектом № 50/12-ГЗП «Синтез и исследование электрофизических свойств новых наноструктурированных материалов, перспективных для использования в микро- и оптоэлектронике».

### THE EFFECT OF SYNTHESIS OF OXIDE LAYER ON DIELECTRIC PROPERTIES OF Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al STRUCTURE

Research of dielectric properties MOS-structures Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al on the basis of aluminium oxide layers received by the method of atomic layer deposition is carried out. Temperature-frequency dependences of real ( $\varepsilon$ ) and imaginary ( $\varepsilon$ ) components of complex dielectric permeability, dielectric losses tan $\delta(f)$  and conductivity ( $\sigma_{ac}$ ) in the field of frequencies  $f = 1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{6}$  Hz are measured. It is established that in the examined structures the relaxation dispersion  $\varepsilon$ ` and  $\varepsilon$ `` takes place. It is shown that dielectric losses in oxide layers are caused by relaxation polarization and through conductivity. It is found out that there is a hopping mechanism of conductivity with the frequency dependence of type  $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$ . Parametres of spectrum of the localized states are estimated: radius of localization  $a = (3.66 \div 9.07)$  Å, the Fermi- level density of states (N<sub>F</sub>) N<sub>F</sub> = (8.34 ÷ 31.44)  $\cdot 10^{19}$  9B<sup>-1</sup>·M<sup>-3</sup> and the spread of these states ( $\Delta E$ )  $\Delta E \sim (10^{-2} \pm 10^{-3})$  9B, average time and distance ( $r_0$ ) jumps  $\tau = 1$  µs and  $r_0 = (75 \div 188)$  Å. These features are explained in terms of structural properties of oxide layers.

Keywords: MOS-structure, oxide layer, dielectric parameters.

# Введение

Анализ литературных данных показывает, что область применения некристаллических диэлектриков непрерывно расширяется [7, 10, 11, 22]. Тонкие пленки оксида алюминия интенсивно используются в кремниевых полевых транзисторах, в качестве оптических элементов в лазерах и оптических приборах, в качестве катализаторов, как радиационно устойчивый, прозрачный диэлектрик в устройствах ядерной энергетики. Благодаря высокому значению диэлектрической постоянной и достаточно хорошей термальной стабильности на границе с кремниевой подложкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> его рассматривают как альтернативный материал на роль подзатворного диэлектрика в современных МДП-структурах.

В зависимости от типа структурной модели принято следующее преимущественное разделение некристаллических диэлектриков: стекла, аморфные тела (в том числе пленки) и некристаллические полимеры. Оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относится к группе стеклообразных оксидов, поскольку его пленки имеют большее сходство с соответствующими стеклами, чем с аморфными телами [7].

Аморфный оксид алюминия был исследован в большом количестве работ. В работах [10, 11, 12] были экспериментально и теоретически изучены процессы переноса заряда в аморфных пленках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных методом молекулярного наслаивания (MH). Было показано, что механизм проводимости аморфных пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аналогичен механизму проводимости в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Измерения вольт-амперных характеристик *p*-Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14 нм)/Al структур показали, что по обеим полярностям потенциала на алюминии в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> накапливается отрицательный заряд. Этот эксперимент свидетельствует о высокой плотности (~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>) электронных ловушек в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проводимость ограничена объемным механизмом, то есть ионизацией глубоких центров, и обусловлена электронами, инжектированными из алюминиевого электрода.

Рентгеноспектральный анализ межфазовых границ (МФГ) Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тонких оксидных слоев толщиной от 6 нм до 60 нм показывает, что они обладают сходными свойствами [17, 18]. Процесс МН тонкого слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на очищенную от собственного оксида поверхность *c*-Si имеет сложный характер и приводит к возникновению слоя смешанных оксидов SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной  $\approx 6-8$  нм, в котором диоксид кремния присутствует даже на поверхно-

сти структуры, а его концентрация увеличивается при приближении к скрытой границе с подложкой *c*-Si. В случае толстого ( $\geq 100$  нм) покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si существует некоторый переходный слой между пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и подложкой *c*-Si, который можно считать МФГ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, толщина этой МФГ составляет около 60 нм и обладает сложной структурой. Сначала расположен слой, содержащий кроме синтезированного оксида алюминия металлоподобный алюминий (его толщина может совпадать с толщиной МФГ или быть меньше), ниже располагаются слои, содержащие атомы Si в необычном химическом состоянии и стехиометрический оксид SiO<sub>2</sub>, толщина этих двух слоев не превышает 10 нм.

В работе [15] изучение однородности пленки и строения межфазовой границы методом спектроскопии рентгеновских лучей системы  $Al_2O_3$  (30 нм)/Si, синтезированной методом MH, позволило установить, что, во-первых, пленка  $Al_2O_3$  является неоднородной по глубине и, во-вторых, она имеет протяженный интерфейс, состоящий из SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>x</sub> (x < 2).

В работе М. С. Лебедева [8] приведены результаты исследования пленок  $Al_2O_3$  на кремнии. В CVD-процессе осаждения пленок  $Al_2O_3$  использовали ацетилацетоната алюминия (III)  $Al(acac)_3$  с контролируемой скоростью роста, составом и структурой. Использование  $Al(acac)_3$  в качестве Al-содержащего предшественника позволяет осаждать однородные высокодисперсные рентгеноаморфные пленки  $Al_2O_3$  с шероховатостью ~0.5 нм. В процессе синтеза пленок формируется слой  $SiO_2$ . Методом эллипсометрии установлено, что пленки  $Al_2O_3$  являются защитным барьером против диффузии кислорода к подложке в структурах  $Al_2O_3/Si$ . Отличительной особенностью пленок  $Al_2O_3$  от пленок  $HfO_2$  является наличие в них углеродсодержащих примесей, что связано с различием в механизме термораспада Hf- и Al-содержащих исходных соединений.

Из литературы известно, что оксид алюминия образует целый ряд кристаллических модификаций ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\eta$ - и др.), а также существует в аморфном состоянии [6]. По сравнению с кристаллом оксида алюминия его аморфная структура является более сложным объектом, физические свойства которого недостаточно изучены. Аморфную структуру оксида алюминия образуют полиэдры (тетраэдры и октаэдры), соединенные в вершинах кислородными мостиками и составляющие беспорядочную пространственную сетку из четырех и шестичленных колец и цепочек. Связи внутри полиэдров возникают в результате перекрытия и гибридизации *s*- и *p*-орбиталей. Направленность этих связей и их высокая энергия делают структурные группы достаточно жесткими. Плотность оксида алюминия в зависимости от модификации изменяется в пределах 3,5–4,0 г/см<sup>3</sup> [15].

В работах [21] и [23] проведены исследования аморфного оксида алюминия, полученного с использованием триметилалюминия (ТМА, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)/воды (H<sub>2</sub>O) и триметилалюминия/азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) методами молекулярной динамики и дифракции рентгеновских лучей (XRD). Установлено, что пленки, полученные с использованием воды в качестве реагента, имеют структуру, состоящую из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазы, в то время как пленки, которые получены с использованием азотной кислоты, имеют сложную структуру, состоящую из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазы и псевдобемита. Оценка параметров связей показывает отличие в значениях в пределах от 1 до 5%.

В настоящее время существует целый ряд методов, позволяющих наносить оксид алюминия на различные носители, в том числе молекулярное наслаивание (МН), анодирование оксидирования, осаждение из газовой фазы, золь-гель технологии и т. д. Однако синтез методом молекулярного наслаивания, в отличие от других методов нанесения, протекает не в результате хаотичного межатомного, межмолекулярного взаимодействия реагентов, а путем переноса и закрепления определенных структурных единиц на заранее подготовленной поверхности в соответствии с программой синтеза, тем самым позволяя осуществлять конструирование материалов с заданными свойствами [1].

Микроструктура синтезированных пленок сильно зависит от большого числа параметров: технологии синтеза, используемых прекурсоров, температуры подложки, скорости роста пленки, толщины синтезируемой пленки. Поэтому является важным исследование влияния на микроструктуру разных параметров, которые определяют диэлектрические свойства пленок.

Из приведенного обзора следует, что аморфные слои оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные методом молекулярного наслаивания, были исследованы различными способами, но в настоящее время практически отсутствуют данные по исследованию этих слоев методом диэлектрической спектроскопии. Диэлектрическая спектроскопия, как метод анализа явлений переноса заряда, позволяет различать зонный и прыжковый механизмы электропроводности, а также определять различные режимы последнего. Кроме того, данный метод может быть использован для определения малой подвижности носителей заряда в неупорядоченных диэлектрических материалах и определения механизма локализации носителей (выявления сильной электрон-фононной связи).

В данной работе представлены результаты исследования влияния режима синтеза оксидных слоев, выращенных методом МН, на диэлектрические свойства МДП-структур Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al.

#### Методика эксперимента

Для создания металл-диэлектрик-полупроводник (МДП)-структур в качестве подложки были использованы пластины *p*-Si (100) марки КДБ-10. Выбор Si в качестве подложки обусловлен тем, что характеристики границы раздела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si слабо зависят от температуры синтеза диэлектрика [13]. Оксид алюминия выращен методом MH из смеси газов: в качестве реагентов для образца № 1 использовались триметилалюминия Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (TMA) и пары воды, для образца № 2 — TMA и азотная кислота. Алюминиевые контакты площадью 0.24 мм<sup>2</sup> наносились на диэлектрик термическим испарением в вакууме. Толщина оксидного слоя составляла 100 нм. Слои являются оптически прозрачными. Полученные пленки подвергались отжигу, как известно, такие пленки характеризуются дефицитом кислорода. Вакансия кислорода захватывает два электрона и является центром локализации дырок [16]. Наличие кислородной вакансии приводит к появлению в энергетическом спектре кристалла набора уровней энергии. В частности, появляется дополнительный уровень в запрещенной зоне, который заполнен электронами. Незаполненные уровни, связанные с наличием дефекта, появляются выше дна зоны проводимости [14].

Образцы МДП-структур для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. Толщина МДП образцов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла 0.3 мм.

Измерения диэлектрических параметров выполнены на спектрометре «Concept 41» (Novocontrol Technologies). Система состоит из частотного анализатора импеданса ALPHA ANB, криостата с измерительной ячейкой, устройства термостатирования Novocool Cryosystem, сосуда Дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота, а также системы автоматического сбора данных с компьютерным интерфейсом. При измерениях температура стабилизировалась с точностью  $\approx 0.3^{\circ}$ С. На образцы подавалось переменное измерительное напряжение 1 В. Частота поля изменялась в пределах  $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{6}$  Гц при температуре 373 К.

# Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) образцов № 1 и № 2. Применение азотной кислоты в качестве реагента приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости в области низких частот, что, вероятно, связано с удлинением связей в  $Al_2O_3$  из-за одновременного занятия катионами тетраэдрических и октаэдрических ячеек в пределах одного слоя.



*Рис. 1.* Частотная дисперсия действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости образцов *1* — № 1, *2* — № 2 при температуре 100°С

Как видно из рисунка 1,  $\varepsilon$ ` изученных образцов претерпевает существенную дисперсию. По мере увеличения частоты от  $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^6$  Гц значение  $\varepsilon$  уменьшается в ~2 раза для образца № 1 и в ~17 раз для образца № 2. Для обоих образцов частотные зависимости характеризуются увеличением ее величины с уменьшением частоты, что говорит о преобладании эффектов межфазной и дипольной поляризации в данном интервале частот.

Резкое увеличение диэлектрической проницаемости образца № 2 по сравнению с образцом № 1 в области низких частот связано, по-видимому, во-первых, с изменением параметра решетки (расстоянием между ближайшими атомами алюминия и кислорода); во-вторых, с появлением фазы псевдобемита, в котором присутствуют дипольные образования ОН, дающие вклад в поляризацию; в-третьих, с усилением в данной области частот вклада межфазной поляризации с образованием области пространственного заряда. Данные результаты подтверждают выводы авторов [19, 23] о различиях в структуре слоев аморфного оксида алюминия, полученных с использованием разных реагентов.

Частотная зависимость коэффициента диэлектрических потерь (рис. 2)  $\varepsilon$ `` =  $\varepsilon$ `· tg $\delta$  в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется тем, что значение  $\varepsilon$ `` варьируется в пределах 0.35–1.53 для образца № 1 и 0.77–18.6 для образца № 2 во всей изученной области частот. Величина  $\varepsilon$ `` образца № 2 в области средних частот примерно в 7 раз больше, чем для образца № 1. Дисперсионная кривая  $\varepsilon$ ``(*f*) характеризуется наличием максимумов: для № 1 на частоте *f* = 20.62 Гц и для № 2 на частоте *f* = 5.33 Гц, которые соответствуют серединам спада на частотных зависимостях  $\varepsilon$ `.



*Рис. 2.* Частотная зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ `` образцов I - № 1, 2 - № 2 при температуре 100°С

Вид диаграммы Коул — Коула є``(є`) для двух образцов (рис. 3) указывает на существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации как в образцах, синтезированных с использованием воды, так и в образцах, синтезированных в растворе азотной кислоты. Использование азотной кислоты в качестве реагента ведет к уменьшению неупорядоченности структуры, поскольку из диаграммы следует существование одной группы релаксаторов.



*Рис. 3.* Диаграмма Коул — Коула для образцов *I* — № 1, *2* — № 2

На частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4) для образцов № 1 и № 2 наблюдаются максимумы на частотах f = 33.36 Гц и f = 2281.49 Гц и на частотах f = 28.91 Гц и f = 6208.31 Гц соответственно. Применение HNO<sub>3</sub> в качестве реагента при синтезе оксидного слоя ведет к увеличению tg $\delta$  и перемещению максимума потерь в область более низких частот. Форма экспериментальной кривой tg $\delta$  (f) характерна для частотного изменения диэлектрических потерь с учетом вкладов релаксационного механизма и сквозной проводимости [13].



*Рис. 4.* Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в образцах l - № 1, 2 - № 2 при температуре 100°С от частоты

Частотная зависимость проводимости представлена на рисунке 5. Из графика видно, что используемый реагент не влияет на механизм переноса носителей заряда. Значения  $\sigma_{ac}$ исследуемых образцов увеличиваются с увеличением частоты внешнего переменного поля. В частотной области  $10^{-1}$ – $10^{6}$  Гц при температуре  $100^{\circ}$ С проводимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяется по закону  $\sigma_{ac} \sim f^{s}$ , где s = (0.89±0.01) для образца № 1, а для образца № 2 s = (0.79±0.01). Как известно, *ac*-проводимость зонного типа является в основном частотно-независимой вплоть до  $10^{10}$ – $10^{11}$  Гц. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$  свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями, что характерно для двуцентровой модели Поллака и Гебалла [20].

Согласно существующим теоретическим представлениям локализованные состояния представляют собой состояния вблизи краев разрешенных зон или состояния вблизи уровня Ферми [9]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$  свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Согласно [24] частотная зависимость проводимости выражается:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^2}{96} N^2(E_F) k T a \omega r_0^4 e^2, \qquad (1)$$

где *е* — заряд электрона; *k* — постоянная Больцмана;  $N_F$  — плотность состояний вблизи уровня Ферми;  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации;  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $\omega$  — фононная частота.



*Рис.* 5. Частотная зависимость проводимости тонких пленок  $Al_2O_3$  при T = 100°C образцов *I* — № 1, *2* — № 2

При переносе заряда вследствие прыжковой проводимости по локализованным в запрещенной зоне состояниям следует учитывать, что эти состояния, случайным образом распределенные в объеме образца, разделены энергетическим барьером. Величина параметра s в частотной зависимости проводимости позволяет оценить разницу энергий

$$W_m = \frac{6kT}{1-s} \tag{2}$$

между основным состоянием в энергетическом минимуме и свободным состоянием, в котором носитель может перемещаться по  $Al_2O_3$  [4].

Расчеты показывают, что для образцов № 1 и № 2 высота потенциального барьера имеет значение  $W_m = 1,75$  эВ и  $W_m = 0,92$  эВ соответственно. Боровский радиус локализованного носителя заряда (среднее расстояние между центрами локализации заряда) может быть определен по формуле

$$a = \frac{e^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 W_m},\tag{3}$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, для образца № 1  $a = (3,66 \pm 0.01) \text{ Å}$ , в то время как для образца № 2  $a = (9,07 \pm 0.01) \text{ Å}$ .

В случае присутствия прыжкового механизма переноса заряда среднее расстояние прыжков *r*<sub>0</sub> определяется по формуле [19]

$$r_0 = a \ln\left(\frac{v_{ph}}{f}\right). \tag{4}$$

Принимая значение  $v_{ph}$  равным ~10<sup>12</sup> Гц [12], получены значения  $r_0 = (75,85 \pm 0.01) \text{ Å}$ для образца № 1 и  $r_0 = (187,98 \pm 0.01) \text{ Å}$  для образца № 2. Зная значение  $r_0$  и с учетом формулы (1) можно вычислить плотность состояний на уровне Ферми. При расчете на частоте 1 кГц получены значения для образца № 1 N<sub>F</sub> =  $(31,44 \pm 0.01) \cdot 10^{19} \text{ зB}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  и образца № 2 N<sub>F</sub> =  $(8,34 \pm 0.01) \cdot 10^{19} \text{ зB}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Величина среднего времени прыжков  $\tau$ , определяемая по значению  $r_0$ :

$$\tau^{-1} = v_{\rm nh} \cdot \exp(-2\alpha r_0), \tag{5}$$

представлена ниже в таблице. Согласно авторам [9], разброс локализованных состояний вблизи уровня Ферми определяется как

$$\Delta E = \frac{3}{2} \pi r_0^3 \cdot N_F. \tag{6}$$

Для обоих образцов значение  $\Delta E$  лежит в интервале ~ $(10^{-2} \pm 10^{-3})$  эВ. Концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость, рассчитана по формуле [9]:

$$N_t = N_F \Delta E. \tag{7}$$

Полученные значения представлены в таблице.

#### Параметры энергетического спектра локализованных состояний

	S	$W_m$ , эВ	a, Å	$r_0, Å$	τ, c	$N_{F}$ , (эВ·м <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	$N_t,  { m m}^{-3}$
Nº 1	0,89	1,75	3,66	75,85	10-6	$31,48 \cdot 10^{19}$	$2,03 \cdot 10^{17}$
Nº 2	0,79	0,92	9,07	187,98	10-6	$8,34 \cdot 10^{19}$	$2,18 \cdot 10^{17}$

#### Заключение

Таким образом, в ходе исследования диэлектрических свойств МДП-структур Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al на основе оксидного слоя, выращенного методом молекулярного наслаивания, установлено следующее:

• Обнаруженное увеличение диэлектрической проницаемости пленок, полученных с применением в качестве реагента азотной кислоты, связано с удлинением связи между атомами, а также с вкладом поляризации гидроксильных групп ОН.

• Применение азотной кислоты в качестве реагента при синтезе оксидного слоя ведет к увеличению мнимой части диэлектрической проницаемости, по сравнению со слоем, полученным с применением воды.

• Диаграммы Коул — Коула образцов двух типов указывают на существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации. Использование азотной кислоты в качестве реагента приводит к уменьшению неупорядоченности структуры.

• Применение азотной кислоты в качестве реагента приводит к увеличению диэлектрических потерь, обусловленных сквозной проводимостью и релаксационными механизмами поляризации.

• Используемый реагент не влияет на механизм переноса заряда в оксидном слое. Дисперсия действительной части проводимости выявляет существование прыжкового механизма по состояниям, локализованным в запрещенной зоне, что характерно для двухцентровой модели Поллака и Гебалла. • Проведена оценка параметров энергетического спектра локализованных состояний, таких как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость на переменном токе.

• Обнаруженные закономерности объясняются особенностями структур диэлектрических слоев, полученных с использованием разных реагентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых веществ соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.

2. Алехин А. П., Григал И. П., Гудкова С. А., Лебединский Ю. Ю., Маркеев А. М., Чуприк А. А. Атомно-слоевое осаждение трехкомпонентных диэлектриков Hf<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> с высокой диэлектрической проницаемостью // Труды МФТИ (Физика, электроника, нанотехнологии). 2011. Т. 3. № 3. С. 22–29.

4. Балашова Е. В., Кричевцов Б. Б., Леманов В. В. Диэлектрическая проницаемость и проводимость пленок триглицинсульфата на подложках Al/SiO<sub>2</sub> и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // ФТТ. 2010. Т. 52. № 1. С. 119–123.

5. Бердоносов С. С., Баронов С. Б., Кузьмичева Ю. В., Бердоносова Д. Г., Мелихо И. В. Новая изящно текстурированная форма аморфного оксида алюминия в виде полых трубок // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 19–25.

6. Калужский Н. А., Волохов Ю. А. Алюминия оксид // Химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 118.

7. *Корзо В.* Ф. Аморфные полупроводники // Зарубежная радиоэлектроника. 1971. Т. 24. № 3. С. 244–276.

8. Лебедев М. С. Тонкопленочные композиции на основе диоксида гафния и оксида алюминия: синтез и характеризация: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2010. 20 с.

9. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.

10. *Никифоров Д. К.* Эмитирующие тонкопленочные структуры Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Be-BeO в условиях ионно-электронной бомбардировки: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2006. 23 с.

11. Новиков Ю. Н., Вишняков А. В., Гриценко В. А., Насыров К. А. Перенос заряда в оксиде алюминия: многофононный механизм ионизации ловушек // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2008. № 122. С. 46–52.

12. Новиков Ю. Н., Гриценко В. А., Насыров К. А. Многофононный механизм ионизации ловушек в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: эксперимент и численное моделирование // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 10. С. 599–602.

13. Пасынков В. В., Сорокин В. С. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.

14. Перевалов Т. В., Гриценко В. А. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью // Успехи физических наук. 2010. Т. 180. № 6. С. 587–603.

15. Соколов А. А. Изучение электронного и атомного строения межфазовых границ и нанослоев диэлектриков, синтезированных на кремнии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2010. 24 с.

16. Тетельбаум Д. И., Михайлов А. Н., Белов А. И., Ершов А. В., Питиримова Е. А., Планкина С. М., Смирнов В. Н., Ковалев А. И., Turan R., Yerci S., Finstad T. G., Foss S. Свойства наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : nc-Si, сформированных путем ионной имплантации кремния в сапфир, и аморфные пленки оксида алюминия // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 2. С. 385–392.

17. Шулаков А. С., Брайко А. П., Букин С. В., Дрозд В. Е. Свойства межфазовой границы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1868–1872.

18. Шулаков А. С., Брайко А. П., Букин С. В., Дрозд В. Е. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 6. С. 1111–1114.

19. Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Soo Seol, Seungwu Han. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods // Physical review. 2007. N 76. 245110. C. 1–7.

20. Hill R. M. Hopping conduction in amorphous Solids // Phil. Mag. 1971. V. 24. P. 1307-1323.

21. *Gonzalo Gutierrez, Borje Johansson*. Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Physical Review B. 2002. V. 65. 104202. C. 1–9.

22. Robertson J. High dielectric constant oxides // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. T. 28. P. 265-291.

23. Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., Chupakhina E. A. Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO<sub>3</sub> Solutions // Inorganic Materials. 2003. V. 39. N 1. P. 50–56.

24. *Pollak M.* Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519–542.

#### REFERENCES

1. Aleskovskij V. B. Stehiometrija i sintez tverdyh vewestv soedinenij. L.: Nauka, 1976. 140 s.

2. Alehin A. P., Grigal I. P., Gudkova S. A., Lebedinskij JU. JU., Markeev A. M., Chuprik A. A. Atomnosloevoe osazhdenie trehkomponentnyh dijelektrikov  $Hf_xAl_{1-x}O_y$  s vysokoj dijelektricheskoj pronicaemost'ju // Trudy MFTI (Fizika, jelektronika, nanotehnologii). 2011. T. 3. No 3. S. 22–29.

4. Balashova E. V., Krichevcov B. B., Lemanov V. V. Dijelektricheskaja pronicaemost' i provodimost' plenok triglicinsul'fata na podlozhkah Al/SiO<sub>2</sub> i α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // FTT. 2010. T. 52. № 1. S. 119–123.

5. Berdonosov S. S., Baronov S. B., Kuz'micheva Ju. V., Berdonosova D. G., Meliho I. V. Novaja izjawno teksturirovannaja forma amorfnogo oksida aljuminija v vide polyh trubok // Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Himija. 2002. T. 43. № 1. S. 19–25.

6. Kaluzhskij N. A., Volohov Ju. A. Aljuminija oksid // Himicheskaja jenciklopedija. T. 1. M., 1988. S. 118.

7. Korzo V. F. Amorfnye poluprovodniki // Zarubezhnaja radiojelektronika. 1971. T. 24. № 3. S. 244–276.

8. *Lebedev M. S.* Tonkoplenochnye kompozicii na osnove dioksida gafnija i oksida aljuminija: sintez i harakterizacija: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. Novosibirsk, 2010. 20 s.

9. Mott N., Djevis Je. Jelektronnye processy v nekristallicheskih vewestvah. M.: Mir, 1974. 472 c.

10. *Nikiforov D. K.* Jemitirujuwie tonkoplenochnye struktury Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Be-BeO v uslovijah ionnojelektronnoj bombardirovki: Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. M., 2006. 23 s.

11. Novikov Ju. N., Vishnjakov A. V., Gricenko V. A., Nasyrov K. A. Perenos zarjada v okside aljuminija: mnogofononnyj mehanizm ionizacii lovushek // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena. 2008. № 122. S. 46–52.

12. Novikov Ju. N., Gricenko V. A., Nasyrov K. A. Mnogofononnyj mehanizm ionizacii lovushek v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: jeksperiment i chislennoe modelirovanie // Pis'ma v ZHJETF. 2009. T. 89. Vyp. 10. S. 599–602.

13. Pasynkov V. V., Sorokin V. S. Materialy jelektronnoj tehniki. M.: Vysshaja shkola, 1986. 368 s.

14. *Perevalov T. V., Gricenko V. A.* Primenenie i jelektronnaja struktura dijelektrikov s vysokoj dijelektricheskoj pronicaemost'ju // Uspehi fizicheskih nauk. 2010. T. 180. № 6. S. 587–603.

15. Sokolov A. A. Izuchenie jelektronnogo i atomnogo stroenija mezhfazovyh granic i nanosloev dijelektrikov, sintezirovannyh na kremnii: Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. SPb., 2010. 24 s.

16. Tetel'baum D. I., Mihajlov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Pitirimova E. A., Plankina S. M., Smirnov V. N., Kovalev A. I., Turan R., Yerci S., Finstad T. G., Foss S. Svojstva nanostruktur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : *nc*-Si, sformirovannyh putem ionnoj implantacii kremnija v sapfir, i amorfnye plenki oksida aljuminija // Fizika tverdogo tela. 2009. T. 51. Vyp. 2. S. 385–392.

17. Shulakov A. S., Brajko A. P., Bukin S. V., Drozd V. E. Svojstva mezhfazovoj granicy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si // Fizi-ka tverdogo tela. 2004. T. 46. Vyp. 10. S. 1868–1872.

18. Shulakov A. S., Brajko A. P., Bukin S. V., Drozd V. E. // Fizika tverdogo tela. 2004. T. 46. Vyp. 6. S. 1111–1114.

19. Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Soo Seol, Seungwu Han. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods // Physical review. 2007. N 76. 245110. C. 1–7.

20. Hill R. M. Hopping conduction in amorphous Solids // Phil. Mag. 1971. V. 24. P. 1307-1323.

21. *Gonzalo Gutierrez, Borje Johansson*. Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Physical Review B. 2002. V. 65. 104202. C. 1–9.

22. Robertson J. High dielectric constant oxides // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. T. 28. P. 265–291.

23. Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., Chupakhina E. A. Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO<sub>3</sub> Solutions // Inorganic Materials. 2003. V. 39. N 1. P. 50–56.

24. *Pollak M.* Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519–542.

П. П. Серегин, А. С. Налетко, М. Ю. Кожокарь, Т. Ю. Рабчанова

# ПРИМЕСЬ ЖЕЛЕЗА В АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ

Примесные атомы железа стабилизируются в структуре аморфного гидрогенизированного кремния a-Si(H) в виде электрически неактивных ассоциатов типа «железо — вакансия» и в виде электрически активных центров в узлах структурной сетки a-Si(H). Электрически активные центры железа образуют в щели подвижности a-Si(H) полосу акцепторного типа.

Ключевые слова: примесь железа, аморфный гидрогенизированный кремний.

P. Seregin, A. Naletko, M. Kozhokar, T. Rabchanova

### IMPURITY OF IRON IN AMORPHOUS HYDROGENATED SILICON

The impurity iron atoms are stabilized in the structure of amorphous hydrogenated silicon a-Si(H) and in the form of electrically-active associates of the «iron — the vacancy» in the form of electrically of active centers in the nodes of the grid structure a-Si(H). Electrically active centers of iron form in the mobility gap a-Si(H) band of the acceptor-type.

Keywords: impurity of iron, amorphous hydrogenated silicon.

Проблема легирования аморфного гидрированного кремния a-Si(H) давно привлекает внимание исследователей. Одним из наиболее эффективных методов идентификации примесных атомов в a-Si(H) является мессбауэровская спектроскопия [1, 2]. В настоящей работе приводятся результаты по определению состояния примесных атомов железа и его влияния на электрические свойства a-Si(H) (железо — наиболее часто встречающаяся фоновая примесь в a-Si(H)).

# Методика эксперимента

Образцы *a*-Si(H) : Fe получали высокочастотным совместным распылением монокристаллической кремниевой мишени и мишени из металлического железа в газовой смеси гелия, аргона и силана. Температура подложки  $T_s$  была 250, 300 или 380°C. Концентрация железа рассчитывалась с учетом коэффициента распыления и площади железа на мозаичной мишени, контролировалась рентгенофлуоресцентным методом и составляла 0.1 ат%. Концентрация водорода контролировалась методом ИК-спектроскопии и составляла 15 ат%. Темновая проводимость и фотопроводимость  $\sigma_{\phi}$  определялись в планарной геометрии. Фотопроводимость измерялась при 295 К при освещении светом с интенсивно-