

На правах рукописи



ПЕРМЯКОВ Дмитрий Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК $ZnO:Al$ ДЛЯ ПЛАНАРНЫХ
МЕМРИСТОРНЫХ МАТРИЦ С ФОТОДИОДНЫМ
СЕЛЕКТОРОМ**

Специальность: 2.2.2. Электронная компонентная
база микро- и нанoeлектроники, квантовых
устройств (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2025

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры твердотельной
электроники ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический университет»
Строгонов Андрей Владимирович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой нано- и
микроэлектроники ФГБОУ ВО «Пензенский
государственный университет»
Пронин Игорь Александрович

доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник кафедры физики твердого
тела и наноструктур ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»
Рябцев Станислав Викторович

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Северо-Кавказский горно-
металлургический институт (государственный
технологический университет)» (ФГБОУ ВО
СКГМИ (ГТУ)), г. Владикавказ

Защита состоится 21 октября 2025 г. в 13⁰⁰ часов в конференц-зале на заседа-
нии диссертационного совета 24.2.286.01 ФГБОУ ВО «Воронежский государствен-
ный технический университет» по адресу: 394026, г. Воронеж, Московский просп.,
14.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Во-
ронезский государственный технический университет» и на сайте <https://cchgeu.ru/>

Автореферат разослан 30.06.2025.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Стогней О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современной микроэлектронике становится всё сложнее добиться увеличения производительности, эффективности и вычислительной мощности устройств исключительно за счет уменьшения технологических норм. Использование кремния, как основного материала микроэлектроники, имеет всё меньше пространства для инноваций. В связи с этим, в мировой науке осуществляется разработка и исследование физических основ создания новых и совершенствования существующих приборов и устройств микро- и нанoeлектроники, работающих на новых физических принципах и использующих новые материалы и конструкции. С точки зрения повышения вычислительной мощности интересны устройства, обладающие мемристивностью и относящиеся к функциональной электронике, работа которых основана на электронно-оптических принципах получения, передачи, обработки и хранения информации. Подобным устройством является фото-селекторная мемристорная матрица (ФСММ). Структурным элементом ФСММ является мемристор с фотодиодным селектором (МФС). Важным преимуществом МФС является то, что при всей простоте своей структуры, один МФС эквивалентен одному логическому вентилю (2И-НЕ), состоящему из четырех КМОП-транзисторов, за счёт своих фундаментальных свойств. Дополнительным преимуществом этого устройства является возможность оптической модуляции работы мемристоров или уменьшения их токов утечки. Свойства и преимущества МФС могут быть заложены как конструктивными решениями, так и использованием металлооксидных полупроводниковых материалов, таких как ZnO , CuO , Cu_2O , SnO_2 и др., получаемых жидкостными методами (золь-гель, спрей-пиролиз, электрохимическое осаждение). Разнообразие свойств металлооксидных полупроводников делает их перспективными для применения в устройствах типа МФС, но сложности с синтезом и воспроизводимостью свойств металлооксидов сдерживает развитие существующих и разработку новых устройств. В большинстве случаев, свойства металлооксидных полупроводниковых материалов существенно зависят от технологии синтеза, которые, зачастую, не сочетаются с традиционной планарной технологией. Применительно к МФС затруднительно синтезировать качественные слои многослойных пенок ZnO для фотоселектора. Трудности вызваны фундаментальными различиями между материалами, разными температурными режимами синтеза, высоким электрическим сопротивлением и недостаточной прозрачностью ZnO . Поэтому важнейшей задачей на сегодня является разработка технологического процесса изготовления и легирования плёнок ZnO , пригодных для создания мемристоров с фотодиодным селектором.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время исследованием и разработкой металлооксидных материалов для мемристоров с фотодиодными селекторами занимаются исследовательские группы Р. Стэнли Уильямса (США), Вольфганга Порода (Германия), Масаказу Аоно (Япония), Джинг Ву (Китай), С. К. Баннерджи (Индия), Рылькова В. В. (Россия), Ситникова А. В. (Россия) и др. Но важнейшие вопросы, связанные с разработкой технологических процессов изготовления металлооксидных плёнок, повышения их электрической проводимости, обеспечения термической стабильности, контроля

фазового состава для создания мемристорных структур и устройств на основе таких пленок, остаются нерешенными.

Работа выполнена на кафедре твердотельной электроники в рамках госбюджетных тем ГБ 2016.34, ГБ 2019.34, ГБ 2022.34; гранта по программе «У.М.Н.И.К.» (договор №13148ГУ/2018 от 23.05.2018) и программ «Студенческий старап» I и II очередь (дог. №570ГССС15-L/78405, дог. № 65ГССС15-L/81077).

Цель работы – разработка лабораторного регламента технологического процесса изготовления высокопроводящих и оптически прозрачных пленок ZnO:Al применительно к созданию мемристоров с фотодиодным селектором.

Для этого решались следующие задачи:

1. Провести сравнительные исследования электрических и оптических свойств, фазового состава пленок ZnO и ZnO:Al полученных жидкостными методами спрей-пиролиза и золь-геля, и определить оптимальные режимы формирования тонких высокооднородных пленок ZnO:Al .
2. Определить тип и подтвердить механизм электрической проводимости оксидных пленок ZnO , легированных алюминием, в интервале температур 298 – 500 К.
3. Разработать лабораторный технологический регламент процесса изготовления пленок ZnO:Al применительно к созданию планарных мемристоров с фотодиодным селектором.
4. Разработать технические средства, автоматизирующие процесс синтеза металлооксидных пленок методом спрей-пиролиза.
5. Предложить конструктивно-технологические решения для изготовления технологической структуры мемристора с фотодиодным селектором на основе высокопроводящих и оптически прозрачных пленок ZnO:Al .

Объект исследований - технологический процесс изготовления оксидных пленок ZnO:Al жидкостными методами.

Предмет исследований - параметры технологического процесса изготовления и свойства оксидных пленок ZnO:Al , пригодных для создания мемристоров с фотодиодным селектором.

Методы исследования. Исследования атомного состава, структуры и электрофизических свойств тонких оксидных пленок проводились методами рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 PHASER, атомно-силовой микроскопии (FemtoScan-001), спектрофотометрии видимого спектрального диапазона (СПЕКС ССП-715-M), и четырехзондовым методом на установке ВИК-УЭС и др.

Научная новизна представленных в работе результатов:

1. Разработан новый многостадийный спрей-пиролизный метод синтеза металлооксидных плёнок ZnO , легированных алюминием, позволяющий в едином автоматизированном технологическом процессе распылять аэрозоль, понизить температуру синтеза до 573 К и изготавливать высококачественные слои с воспроизводимыми морфологией и электрофизическими свойствами.
2. Установлено влияние природы легирующей примеси на электрическую проводимость синтезируемых пленок ZnO , идентифицировано отсутствие

температурной зависимости их проводимости от отжига в температурном диапазоне 298 - 598 К, как и уменьшение постоянной решетки ZnO, и определена величина энергии активации донорной примеси Al.

3. Показано, что легирование плёнок ZnO алюминием в широком диапазоне концентраций практически не влияет на их прозрачность (пропускную способность) в спектральном диапазоне длин волн 300 - 1100 нм, что позволяет использовать их в качестве оптически эффективного материала в фотоселекторных мемристорах.

4. Продемонстрирована эффективность последовательно подключённого к мемристору гетеропереходного фотодиода, изготовленного на основе плёнки ZnO легированной алюминием, для компенсации токов утечки, объединенных в кроссбар-матрицу мемристоров.

5. Показано улучшение доступа и расширение рабочего диапазона длин волн падающего излучения, за счет использования ZnO:Al в качестве оптического окна гетероструктурного фотоселектора.

Практическая значимость работы:

1. Показана принципиальная применимость разработанного метода синтеза металлооксидных плёнок ZnO легированных алюминием для получения плёнок с заданными фотоэлектрическими свойствами.

2. Разработан лабораторный регламент технологического процесса синтеза металлооксидных плёнок ZnO легированных алюминием, включающий 21 технологическую операцию, применимый для изготовления фотоселекторных мемристорных структур. Результаты работы внедрены в АО «НИИЭТ» (акт внедрения № 1113 от 31.05.2024 г.).

3. Предложена полезная модель планарной мемристорной матрицы с фотодиодным селектором (патент RU 222538).

4. Изготовлена комплементарная мемристорно-фотодиодная ячейка, представляющая собой трехслойную пленочную структуру ZnO:Al/Cu₂O/SnO₂:Sb, на основе которой проведена апробация результатов исследования.

5. Предложена новая конструкция автоматизированной установки спрей-пиролиза, отличающаяся устройством аэрографа и высокой скоростью перемещения каретки (2 м/с), что обеспечивает возможность одновременного осаждения нескольких материалов и высокую производительность.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реверсивный режим спрей-пиролизного процесса образования тонких высокооднородных плёнок ZnO:Al, включающий в себя чередующиеся стадии разложения аэрозоля прекурсоров с образованием оксида и его растворения под влиянием комплексобразующего агента CH₃COOH.

2. Эффекты увеличения электрической проводимости тонких плёнок ZnO, синтезированных золь-гель методом и легированных Al с концентрацией до 1 % (атомн.), и отсутствия температурной зависимости электрического сопротивления плёнок ZnO:Al от отжига в температурном диапазоне 298 - 573 К, так же как и уменьшение постоянной решетки ZnO, являющиеся признаками доминирующего

механизма статистического замещения в решетке оксида двухвалентных ионов Zn^{2+} трехвалентными ионами Al^{3+} ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), образующимися за счет облегчения возбуждения валентных электронов Al за пределами минимальной зоны проводимости оксидного полупроводника.

3. Примесь алюминия создаёт донорный уровень в энергетическом спектре оксида цинка с энергией активации донорной примеси 0,142 эВ и определяет электронную проводимость ZnO:Al в интервале температур от 298 до 500 К.

4. Электрофизические и оптические характеристики металлооксидных тонкопленочных структур на основе ZnO:Al и др., полученных жидкостными методами (спрей-пиролиз, золь-гель) и проявляющих мемристивные, фотоэлектрические и газочувствительные свойства.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов основывается на имеющихся в мировой практике методах исследований и большом количестве экспериментальных данных. Результаты работы докладывались на международной научно-практической конференции «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» (Воронеж, 2018); XII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2019); 24-й и 25-й Международной конференции «Релаксационные явления в твёрдых телах» (Воронеж, 2019 и 2022); I Международной научной конференции «Наноструктурные полупроводниковые материалы в фотоэнергетике» (Ташкент, Узбекистан, 2020); I-м Воронежском фестивале электроники, науки, робототехники (Воронеж, 2021); XX Отраслевой научно-технической конференции радиоэлектронной промышленности (Воронеж, 2022); Региональном этапе Всероссийского конкурса «Изобретатель года» Фестиваля ВОИР «Наука изобретения для жизни» (Воронеж 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 4 – в изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science. Получено 3 патента на полезные модели.

В работах, опубликованных в соавторстве, лично соискателю принадлежат: [1 - 7] – постановка задачи исследования, подготовка образцов, проведение экспериментов, получение и анализ экспериментальных данных, обсуждение полученных результатов и подготовка к печати; [8 - 10] – предложены конструктивные решения, разработка моделей, подготовка патентов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 главы содержания, заключения, списка литературы и 2-х приложений. Основная часть работы изложена на 128 страницах, содержит 3 таблицы, 55 рисунков и список литературы из 101 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В первой главе выполнен литературный обзор по теме диссертации. Описана актуальность проблемы создания нейроморфных устройств, в частности разработки ФСММ и МФС. Определена перспективность этого класса устройств. Показаны преимущества металлооксидных полупроводников, обоснован выбор оксида цинка в качестве основы для создания мемристоров с фотодиодным селектором. Описаны сложности реализации технологии получения высокопроводящих и оптически прозрачных пленок ZnO:Al применительно к МФС. Выполнен обзор основных методов синтеза плёнок ZnO:Al, особое внимание уделено методам: спрей-пиролиз и золь-гель, их универсальности, новизне и недостаточной проработанности режимов. Описаны особенности электрической проводимости ZnO:Al, преимущества и механизмы легирования алюминием в сравнении с иными легирующими примесями. В заключение главы подчеркнута необходимость разработки лабораторного регламента процесса синтеза плёнок ZnO:Al, определены задачи разработки автоматизированного оборудования для повышения эффективности и воспроизводимости технологических операций, разработки конструктивно-технологических решений для интеграции изготовленных пленок в составе МФС.

Вторая глава посвящена описанию объекта исследований, установок, материалов, методических особенностей проведенных исследований и электрофизических измерений. Для синтеза ZnO:Al разрабатывались два метода: спрей-пиролиз и золь-гель. Дополнительно был разработан гибридный метод, в котором золь-гель раствор заправлялся в бак установки спрей-пиролиза (СПЗГ).



Рисунок 1 - Автоматизированная установка спрей-пиролиза УСП-3

Метод спрей пиролиза позволяет осаждать все компоненты в едином автоматизированном технологическом процессе, снизить температуру синтеза до 573 К и изготовить высококачественные слои с воспроизводимой морфологией и электрофизическими параметрами. Представлено описание разработанной

автоматизированной установки спрей-пиролиза (рис. 1). Установка имеет 3-х сопельный пневматический распылитель, позволяющий распылять до 3 типов аэрозолей одновременно, и имеет высокую скорость перемещения каретки (2 м/с), что обеспечивает возможность одновременного осаждения нескольких материалов и равномерность покрытия. В качестве прекурсоров для спрей-пиролиза использовался водный раствор ацетата цинка и золь-гель раствор. Каждый из растворов заправлялся в бак автоматизированной установки и распылялся с расстояния 350 мм на горячую подложку. Совершалось до 100 проходов и пауз до достижения плёнкой необходимой толщины. Температура подложки варьировалась от 150 до 400 °С. Проработана возможность легирования алюминием. Разработанная методика позволила получать плёнки ZnO с воспроизводимыми морфологией и электрофизическими свойствами.

Золь-гель метод был реализован на основе прекурсоров: ацетата цинка, изопропилового спирта и диэтиламина. Для снижения сопротивления плёнки к основному раствору добавлялась лигатура на основе спиртового раствора азотнокислого алюминия. Использование диэтиламина вместо диэтаноламина является авторской методикой. Преимущества диэтиламина заключаются в лучшей его растворимости в изопропиловом спирте и реакционной способности, чем диэтаноламин. Кроме того, диэтиламин обладает более сильными основными свойствами, что увеличивает pH золь-гель раствора и замедляет процесс созревания последнего, позволяя дольше сохранять низкую вязкость и наносить более тонкие плёнки или напылять раствор через сопло СПЗГ (спрей-пиролиз из золь-геля). После смешивания компонентов раствора его выдержали в течение 24 часов при нормальных условиях.

Нанесение и сушка созревшего золь-гель раствора осуществлялось на автоматизированной установке погружения DipMax8. Для нанесения раствора применен метод погружения, поскольку метод погружения менее чувствителен к непланарности используемой подложки.

Все описанные методы и методики использованы при разработке лабораторного технологического регламента.

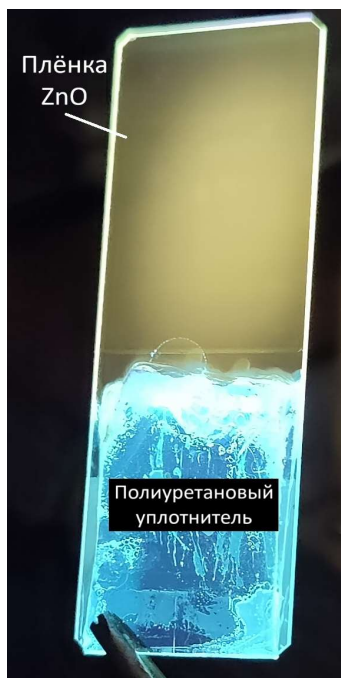


Рисунок 2 - Плёнка ZnO:Al на стеклянной подложке

В третьей главе показано влияние Al на свойства золь-гель плёнок ZnO, объяснен механизм легирования. Рассмотрены различные режимы отжига золь-гель плёнок ZnO:Al. Описаны особенности синтеза плёнки ZnO:Al спрей-пиролизом, а именно, режим реверсивного роста плёнки. Произведено сравнение кристаллографических, оптических и электрических свойств плёнок ZnO:Al, синтезированных золь-гелем, спрей-пиролизом и СПЗГ. На рис. 3 показаны зависимости удельного сопротивления и прозрачности золь-гель плёнки ZnO от концентрации Al.

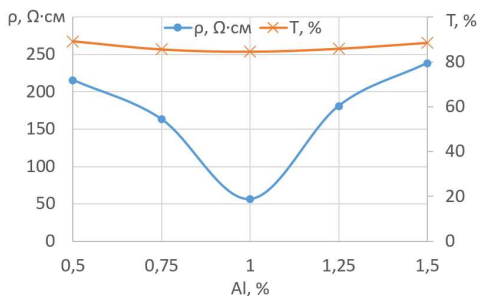


Рисунок 3 – Зависимость сопротивления и прозрачности золь-гель плёнки ZnO от концентрации Al

Al имеет минимум в районе 1% (атом.), что объясняется достижением предела растворимости Al в ZnO, и началом попадания Al в междоузлия с образованием высокоомной фазы Al_2O_3 . Было проведено исследование зависимости логарифма концентрации носителей заряда от температуры, по результатам которого выяснено, что примесь алюминия создаёт донорный уровень в энергетическом спектре оксида цинка с энергией активации донорной примеси 0,142 эВ и определяет электронную проводимость ZnO:Al в интервале температур 298 - 500 К (рис. 4).

Процесс легирования плёнки различен для спрей-пиролиза и золь-гель метода. При синтезе спрей-пиролизом, концентрация примеси в исходном растворе отличается от концентрации в плёнке.

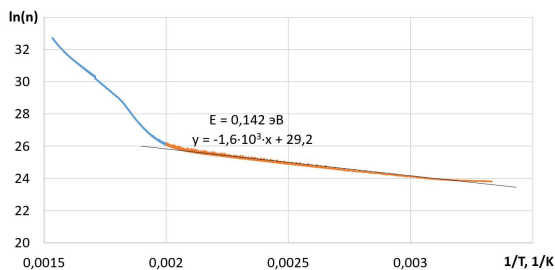


Рисунок 4 – Зависимость $\ln(n)$ от $1/T$

Дополнительно, было выяснено, что добавление диэтиламина (0,1 М) в исходный раствор позволило снизить температуру синтеза плёнки ZnO до 573 К при спрей-пиролизе.

После предварительного отжига 373 К в течение 3 часов было проведено исследование влияния последующего отжига при

температурах 373 – 573 К в течение 1 часа на сопротивление нелегированной и легированной алюминием (1% атом.) плёнки ZnO. Было установлено, отсутствие влияния температуры отжига на сопротивление плёнок.

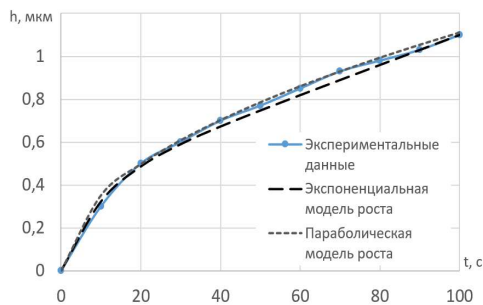


Рисунок 5 - Зависимость толщины пленки h от времени напыления

Плёнка наносилась на стеклянные подложки длиной 76 мм, поэтому для большей равномерности пучок аэрозоля перемещался вдоль длины подложки. Это привело к тому, что процесс нанесения плёнки не был непрерывным. Паузы в напылении привели к тому, что изначальная скорость роста плёнки уменьшилась из-за накапливающихся на её поверхности травителей, приводящих к частичному стравливанию плёнки (реверсивному росту) при взаимодействии с непрореагировавшими частицами аэрозоля. Для прогнозирования толщины пленки (h , мкм) в зависимости от времени напыления была предложена экспоненциальная математическая модель.

$$v = v_0 \cdot \exp(-t \cdot k) + v_p. \quad (1)$$

Скорость роста плёнки определяется, как:

где v_0 – начальная скорость роста плёнки (мкм/с), v_p – равновесная скорость роста плёнки (мкм/с), v – скорость роста плёнки в момент времени (t) (мкм/с), k – коэффициент (c^{-1}), t – время напыления (с).

Тогда, учитывая, что:

$$v = \frac{dh}{dt}, \quad (2)$$

получим:

$$h = \int_0^t (v_0 \cdot \exp(-t \cdot k) + v) dt. \quad (3)$$

После создания тонкой защитной плёнки ZnO:Al (200 нм) золь-гель методом осуществлялось нанесение плёнки методом спрей-пиролиза для более быстрого наращивания толщины плёнки. В процессе спрей-пиролиза ZnO:Al был установлен факт замедления скорости роста плёнки с увеличением времени напыления (рис. 5). Это связано с режимом нанесения плёнки. При напылении плёнки осуществлялись остановки по 10 секунд, каждые 10 проходов, для восстановления температуры нагревателя.

Для определения коэффициентов уравнения построим логарифмическую зависимость $\ln((v - v_p)/v_0)$ от времени напыления (рис. 6).

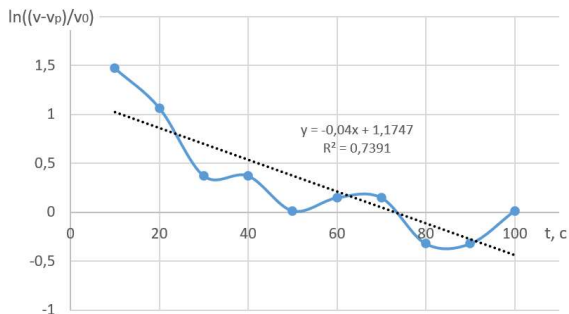


Рисунок 6. Зависимость $\ln((v - v_p)/v_0)$ от суммарного времени напыления

Из зависимости на рис. 6 следует, что коэффициент $k = 0,1 \text{ с}^{-1}$, начальная скорость $v_0 = 0,04 \text{ мкм/с}$, а равновесная скорость $v_p = 0,007 \text{ мкм/с}$. Линейная составляющая образуется из-за равновесной скорости. Зависимость толщины от времени, описываемое экспоненциальной моделью роста пленки (рис. 5.):

$$h = \frac{v_0}{k} (1 - \exp(-t \cdot k)) + v_p \cdot t. \quad (4)$$

Экспоненциальная модель роста плёнки хорошо согласуется с экспериментальными данными, она может применяться для плёнок с толщиной от 1 мкм. Для плёнок с толщиной до 1 мкм удобнее использовать параболическую модель роста, основанную на эмпирической формуле:

$$h = \sqrt{t \cdot k}, \quad (5)$$

где h – толщина пленки (мкм), t – время напыления (с), k – коэффициент (мкм²/с), в данном случае равный 0,012.

Параболическая модель хорошо соответствует экспериментальным данным (рис. 3), но она не имеет физического объяснения, поскольку данный процесс подразумевает насыщение и выход на линейный рост толщины от времени напыления, следовательно, параболическая модель роста применима только для тонких плёнок до 1 мкм.

Разработанные аппроксимационные модели внедрены в программное обеспечение автоматизированной установки спрей-пиролиза УСП-3, для автоматического расчёта времени напыления для синтеза плёнки заданной толщины.

На рис. 7 приведены, рентгеновские дифрактограммы плёнок ZnO:Al. Обнаружено, что во всех методах синтеза кристаллическая фаза преобладает над аморфной, но при синтезе золь-гель методом и СПЗГ наблюдается большее разнообразие ориентаций кристаллитов ((1 0 0), (0 0 2), (1,0,1) и др.), чем при спрей-пиролизе (0 0 2).

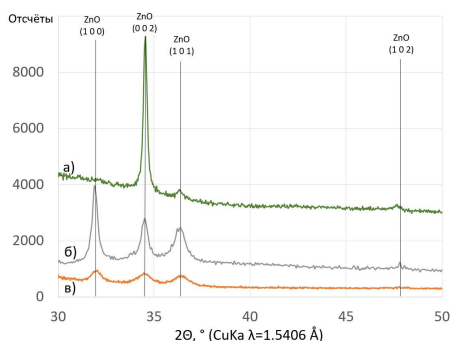


Рисунок 7 - Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO:1% Al, полученных различными методами: а) спрей-пирилиз; б) СПЗГ; в) золь-гель

Из дифрактограмм плёнок, синтезированных золь-гелем, удалось пронаблюдать различие в постоянных решетки для не легированной и легированной плёнок. Для плёнки ZnO без легирования постоянные решетки составили $a = 3,22 \text{ \AA}$ и $c = 5,2 \text{ \AA}$, а для плёнки с 1 ат.% Al - $a = 3,21 \text{ \AA}$ и $c = 5,19 \text{ \AA}$, что свидетельствует о встраивании меньшего по диаметру алюминия в узлы решетки ZnO. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) при этом составил 11 нм. Средние размеры ОКР для золь-гель плёнок и плёнок СПЗГ составили 6 и 8 нм соответственно. Уменьшение дисперсности пленок при синтезе методом золь-геля связано с более низкой температурой синтеза. На рис. 8 показаны результаты оптических исследований, а именно спектры пропускания и расчёт ширины запрещённой зоны через спектры поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2$, $(\text{эВ/см})^2$. Можно заметить, что диапазон пропускания, прозрачность плёнок и ширина запрещённой зоны идентичны для всех методов получения.

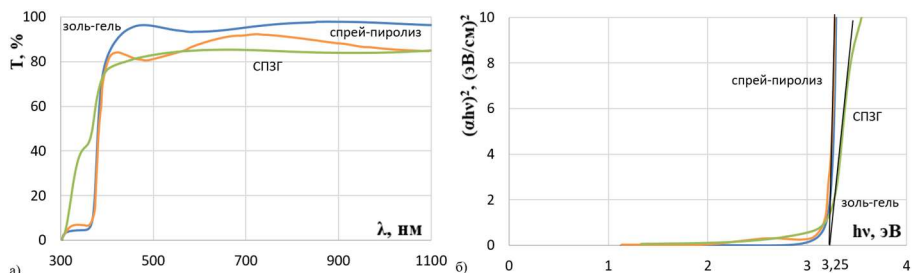


Рисунок 8 - Оптические характеристики плёнки ZnO а) прозрачность, б) спектры поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2$, $(\text{эВ/см})^2$

В табл. 1 приведены свойства синтезированных плёнок ZnO.

Таблица 1

Свойства синтезированных плёнок ZnO:Al

Способ синтеза	Ширина запр. зоны ΔE_g , эВ	Уд. сопр. ρ , Ом·см	Опт. проз. T , %	Коэф. погл. α , см^{-1}	Средний размер ОКР d , нм	Шероховатость ΔR , нм
Золь-гель	3,25	51	86	3700	6	42,6
Спрей-пирилиз	3,25	855	73	6670	11	3,6
СПЗГ	3,25	2600	68	14200	8	3,1

Все технологические операции выполняются на отечественном оборудовании и совместимы с техпроцессами на предприятиях электронной промышленности. Электрические и оптические свойства и параметры синтезированной плёнки ZnO:Al позволили реализовать МФС. Структура и зонная диаграмма МФС показана на рис. 10. Зонная диаграмма была построена на основе рассчитанных значений ширины за-

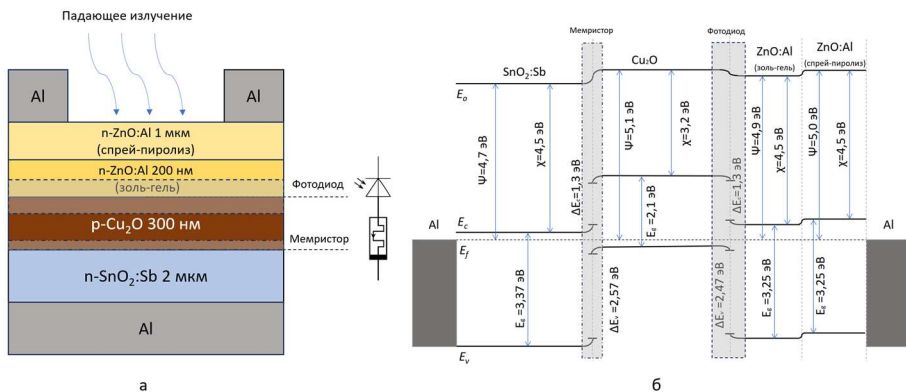


Рисунок 10 – Структура и зонная диаграмма МФС. а) структура, б) зонная диаграмма

прещённой зоны и справочных данных.

МФС изготавливаются на изолирующей подложке из оксида алюминия 300-500 мкм. Мемристор образуется на границе $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-SnO}_2$, сопротивление Cu_2O $10^6 - 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, сопротивление SnO_2 $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Фотоселективность осуществляется фотодиодом $n\text{-ZnO:Al}/p\text{-Cu}_2\text{O}$. Сопротивление плёнки ZnO снижается легированием (1% атом.) алюминия до значений 1 - 3 Ом см, необходимо, чтобы плёнка имела прозрачность не менее 80% в видимом диапазоне и ширину запрещённой зоны 3,25 эВ, для эффективного поглощения УФ-излучения.

Данная конструкция предложена и запатентована как новый способ борьбы с токами утечки и модуляции мемристоров, через включение их последовательно с фотодиодом (планарная мемристорная матрица с фотодиодным селектором: № 2023125163). Работа МФС похожа на работу мемристора с диодным селектором (МДС), который «частично» уменьшает токи утечки вблизи 0 В за счёт создания нелинейности ВАХ, позволяющей безопасно определить состояние выбранного мемристора при напряжении считывания, без влияния других мемристоров в независимости от их состояния. Однако, диодный селектор не может полностью подавить токи утечки, следовательно, его применение неэффективно в больших и сверхбольших мемристорных матрицах. Преимущество же фотодиода заключается в его способности вырабатывать напряжение и ток под воздействием света, которые полностью компенсируют токи утечки. Дополнительно снижается сопротивление открытого

фотодиода и увеличивается крутизна ВАХ. Для исследования параметров синтезированных структур были измерены световые и темновые ВАХ (рис. 11).

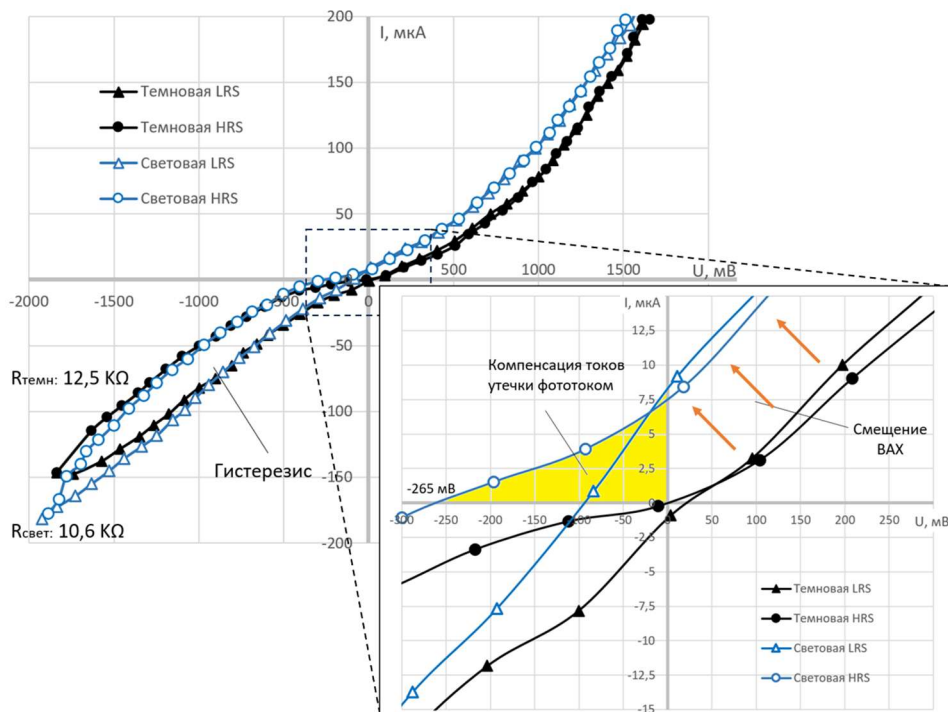


Рисунок 11 – Световые и темновые ВАХ в диапазоне -2000...2000 мВ и в увеличенном масштабе

Сопротивление мемристорной структуры в крайне левой точке вольт-амперной характеристики уменьшается на 15 % под действием УФ излучения (345 нм). При увеличении масштаба видно, что из-за падающего излучения токи утечки компенсировались фототоком фотодиода и поменяли своё направление, следовательно подбором интенсивности падающего излучения можно добиться их исчезновения, что является однозначным доказательством эффективности метода для борьбы с утечками. Данная особенность также может быть использована для селекции и модуляции мемристоров.

На основе синтезированных плёнок ZnO:Al разработаны и защищены патентами полезный модели планарной мемристорной матрицы с фотодиодным селектором (патент на полезную модель № 222538, 29.09.2023), тонкоплёночного металлооксидного солнечного элемента (патент на полезную модель № 204768 от 27.10.2020 г.) и

датчика влаги с восстановлением ультрафиолетом (патент на полезную модель № 223725 от 29.09.2023 г.).

Результаты работы использованы для напыления методом спрей-пиролиза функциональных диэлектрических покрытий АО «НИИЭТ» (акт внедрения № 1113 от 31.05.2024 г. представлен в Приложении А).

Основные результаты и выводы диссертации

В результате проведенных экспериментов и исследований технологического процесса синтеза легированных алюминием металлооксидных плёнок ZnO установлен режим спрей-пиролизного процесса образования тонких высокооднородных пленок ZnO:Al; определен тип и установлен механизм электрической проводимости оксидных пленок ZnO:Al в интервале температур 298-500 K; разработан лабораторный технологический регламент процесса получения пленок ZnO применительно к созданию МФС; разработаны технические средства, автоматизирующие процесс синтеза оксидных пленок методом спрей-пиролиза; предложены конструктивно-технологические решения для изготовления технологической структуры МФС на основе высокопроводящих и оптически прозрачных пленок ZnO:Al.

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Показано, что в спрей-пиролизном процессе реализуется реверсивный режим роста пленки ZnO, представляющий собой последовательное чередование стадий разложения аэрозоля прекурсоров с образованием оксида и его растворения под влиянием комплексообразующего агента CH_3COOH .

2. Установлен эффект возрастания электрической проводимости тонких пленок ZnO легированных алюминием, полученных золь-гель методом: с увеличением концентрации Al до 1 ат.%. Проводимость плёнок увеличена более чем в 5 раз и составила 19 мСм/см. Идентифицировано отсутствие температурной зависимости их проводимости от отжига в температурном диапазоне 298 - 573 K и уменьшение постоянной решетки ZnO, что подтверждает механизм статистического замещения в решетке оксида двухвалентных ионов Zn^{2+} трехвалентными ионами Al^{3+} ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), образующимися за счет облегчения возбуждения валентных электронов Al за пределами минимальной зоны проводимости оксидного полупроводника.

3. Разработан пригодный для изготовления фотоселекторных мемристорных матриц лабораторный технологический регламент процесса изготовления пленок ZnO:Al применительно к созданию МФС, включающий в себя 21 основных технологических операций (отмывка подложек, подготовка золь-гель раствора, нанесение ZnO:Al, подготовка раствора для спрей-пиролиза, контроль пленки, нанесение ZnO:Al спрей-пиролизом, отмывка пленки и контроль параметров пленки и др.).

4. Предложена конструкция автоматизированной установки спрей-пиролиза, имеющей высокую скорость перемещения распылительной головки (2 м/с) и оснащенной 3-х сопельным распылителем аэрозоля, что обеспечивает возможность одновременного осаждения нескольких материалов и высокую производительность.

5. Продемонстрировано, что увеличение крутизны ВАХ на 15 %, полная компенсация токов утечки, улучшение доступа падающего излучения и расширение рабочего диапазона длин волн фотодиодного селектора на основе ZnO в конструкции планарной мемристорной матрицы с фотоселектором обеспечивается применением синтезированных тонких плёнок ZnO:Al в качестве оптически эффективного материала.

6. Разработаны и защищены патентами на полезные модели планарная мемристорная матрица с фотодиодным селектором (патент на полезную модель № 222538, 29.09.2023), тонкоплёночный металлооксидный солнечный элемент (патент на полезную модель № 204768 от 27.10.2020 г.) и датчик влаги с восстановлением ультрафиолетом (патент на полезную модель № 223725 от 29.09.2023 г.). Полученные результаты внедрены в АО «НИИЭТ» (акт внедрения № 1113 от 31.05.2024 г. представлен в Приложении А).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1) **Пермяков Д.С.** Исследование мемристорных структур на основе оксидов меди и олова / Д.С. Пермяков, А.В. Строгонов // НТБ Электроника. – 2024. – Т. 228. - № 7. – С. 184-190.

2) Рембеза Е.С Синтез и электрофизические свойства пленок оксида меди для датчиков газов / Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Кошелева Н.Н., **Пермяков Д.С.** // Нано-и микросистемная техника. - 2023. - Т. 25. - № 2. - С. 61-68.

3) **Пермяков Д.С.** Реверсивный рост пиролитических пленок ZnO / Д.С. Пермяков, А.В. Строгонов, В.А. Небольсин, М.А. Белых // НТБ Электроника. – 2024. – Т. 239. - № 8.

Публикации в изданиях, индексируемых в базах цитирования Scopus и Web of Science

4) Polkovnikov V.E. Effect of isothermal annealing on the parameters of CuO films synthesized via spray pyrolysis and sol-gel technology / Polkovnikov V.E., **Permyakov D.S.**, Rembesa S.I., Menshikova T.G. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2020. T. 84. № 9. C. 1089-1092

5) **Permyakov D.S.**, Sensitivity of moisture-sensitive structures with UV recovery, based on ZnO prepared via sol-gel synthesis// Permyakov D.S., Belykh M.A., Strogonov A.V./ Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. T. 87. № 9. C. 1372-1376.

6) **Permyakov D.S.** Influence of Annealing on the Electrophysical Properties of Copper Oxide (II) Thin Film, Prepared by Sol-Gel Method / D.S. Permyakov, S.I. Rembeza, T.G. Menshikova, V.E. Polkovnikov, M.A. Belykh // XI International Academic Conference “Micro- and Nanotechnologies in Electronics” Nano Hybrids and Composites. - 2020. - ISSN: 2297-3400. - V. 28. - PP. 48-52. DOI:10.4028/www.scientific.net/NHC.28.48

7) **Permyakov D.S.** Electrophysical Properties of Metal Oxide Films Fabricated by Using Spray Pyrolysis / D.S. Permyakov, S.I. Rembeza, T.G. Menshikova, V.E. Polkovnikov, M.A. Belykh // XI International Academic Conference “Micro- and Nanotechnologies in Electronics” Nano Hybrids and Composites. – 2019. - ISSN: 2297-3400. - V. 28. - PP. 71-77. DOI:10.4028/www.scientific.net/NHC.28.71

Патенты, свидетельства о регистрации программы для ЭВМ

8) Патент на полезную модель № 204768 Российская Федерация, МПК H01L 31/0224 (2006.01). Многослойный солнечный элемент на основе металлооксидов Cu_2O , ZnO : № 2020135447 : заявлен 27.10.2020 : опубликован 09.06.2021 / Полковников В.Е., **Пермяков Д.С.**, Белых М.А., Рембеза С.И.; ВГТУ

9) Патент на полезную модель № 222538 Российская Федерация, МПК H01L 63/00 (2023.01). Планарная мемристорная матрица с фотодиодным селектором: № 2023125163: заявлен 29.09.2023: опубликован 09.01.2024 / **Пермяков Д.С.**, Строгонов А.В.; ВГТУ

10) Патент на полезную модель № 223725 Российская Федерация, МПК H10B 64/00 (2006.01). Датчик влаги: № 2023125162: заявлен 29.09.2023: опубликован 29.02.2024 / Белых М.А., **Пермяков Д.С.**, Строгонов А.В.; ВГТУ

Подписано в печать 17.06.2025.

Формат 60 x 84/16. Бумага для множительных аппаратов.

Усл. печ. л. 2,0. Тираж 90 экз. Заказ № 180

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ

394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84