

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор тех. наук
Строгонов Андрей Владимирович

Воронеж – 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ПЛЁНОК ZnO:Al ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ	10
1.1 Актуальность нейроморфных устройств	10
1.2 Мемристоры в нейроморфных системах	12
1.3 Металлооксиды как основной материал для создания мемристоров	14
1.4 Проблемы мемристоров и пути их решения	16
1.5 Основные электрофизические свойства оксида цинка (ZnO)	20
1.6 Способы синтеза плёнок ZnO	23
1.6.1 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)	23
1.6.2 Термовакuumное напыление (PVD)	23
1.6.3 Атомно-слоевое осаждение (ALD)	24
1.6.4 Магнетронное напыление	24
1.6.5 Импульсное лазерное осаждение (PLD)	25
1.7 Жидкостные методы синтеза плёнок ZnO	26
1.7.1 Золь-гель метод	26
1.7.2 Спрей-пиролиз	34
1.8 Легирование плёнок ZnO алюминием	40
1.8.1 Преимущества алюминия как легирующей примеси	40
1.8.2 Структурные особенности соединений Zn и Al	41
1.8.3 Результаты легирования алюминием ZnO	43
Выводы к главе 1	47
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ПЛЁНОК ZnO:Al	48
2.1 Синтез плёнок золь-гель методом	48
2.1.1 Оборудование для получения плёнок по золь-гель методу	48
2.1.2 Описание синтеза плёнок ZnO:Al золь-гель методом	50
2.2 Синтез плёнок методом спрей-пиролиза	52
2.2.1 Оборудование для синтеза плёнок спрей-пиролизом	52
2.2.2 Расчет оптимальных технологических параметров процесса спрей-пиролиза	54

2.2.3	Описание синтеза плёнок ZnO:Al методом спрей-пиролиза	58
	Выводы к главе 2	60
	ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO:Al, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЖИДКОСТНЫМИ МЕТОДАМИ	61
3.1	Влияние примеси Al на электрические свойства плёнок ZnO, полученных методом золь-гель	61
3.2	Зависимость электрических свойств плёнок ZnO:Al, полученных методом золь-гель, от режимов термического отжига	64
3.3	Модели реверсивного роста плёнок ZnO при спрей-пиролизном синтезе	66
3.4	Кристаллографические и оптические свойства плёнок ZnO:Al изготовленных различными методами	71
3.5	Обоснование необходимости двухэтапного синтеза плёнки ZnO:Al	76
	Вывод к главе 3	78
	ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ И АПРОБАЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛЁНОК	79
4.1	Технологический регламент изготовления плёнок ZnO:Al	79
4.2	Апробация плёнок ZnO:Al в мемристорах с фотодиодным селектором	81
4.2.1	Механизм компенсации токов утечки в мемристора с фотодиодным селектором	81
4.2.2	Моделирование компенсации токов утечки в мемристорных матрицах с фотодиодным селектором	84
4.2.1	Мемристор Cu ₂ O/SnO ₂	86
4.2.2	Фотодиод ZnO:Al/Cu ₂ O	88
4.2.3	Мемристор с фотодиодным селектором	90
	Выводы к главе 4	92
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	93
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	95
	Приложение А	106
	Приложение Б	107

ВВЕДЕНИЕ

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 наноэлектроники, 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 пенек 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 пленок 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-М), 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 пленок 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 пленок ZnO:Al, включающий в себя чередующиеся стадии разложения аэрозоля прекурсоров с образованием оксида и его растворения под влиянием комплексообразующего агента CH_3COOH .

2. Эффекты увеличения электрической проводимости тонких пленок ZnO, синтезированных золь-гель методом и легированных Al с концентрацией до 1 % (атомн.), и отсутствия температурной зависимости электрического сопротивления пленок 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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ПЛЁНОК ZnO:Al ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ

В главе рассмотрена актуальность нейроморфных систем, мемристоров в нейроморфных системах, основные положения о металлооксидах, разобраны основные проблемы мемристорных матриц и пути их решения с использованием плёнок ZnO:Al. Рассмотрены свойства и методы синтеза пленок ZnO и ZnO:Al, показана необходимость разработки технологического регламента получения пленок на основе ZnO:Al.

1.1 Актуальность нейроморфных устройств

Нейроморфные устройства — это вычислительные системы, которые имитируют работу биологических нейронов. Они разработаны для выполнения задач, связанных с обработкой информации и обучением, используя архитектуры и принципы, аналогичные тем, что наблюдаются в природе. В их составе элементы, которые обрабатывают (нейроны) и передают информацию (синапсы). Эти элементы могут адаптироваться и изменять свои свойства в ответ на входные данные, что позволяет им «учиться».

Как и в биологических системах, нейроморфные устройства способны обрабатывать множество сигналов одновременно, что делает их эффективными в задачах, требующих высокой скорости обработки данных. Как правило, такие системы потребляют значительно меньше энергии по сравнению с традиционными вычислительными архитектурами, такими как процессоры (CPU) и графические процессоры (GPU). Это связано с тем, что архитектуры нейроморфных систем зачастую принципиально отличаются по своей физической и программной реализации [1]. На фоне замедления развития микроэлектроники только за счёт уменьшения технологических норм, поиск новых путей и архитектур обработки информации, при помощи устройств работающих на новых физических принципах отличных от использованных в КМОП технологии, устройств функциональной электроники, к которым относятся нейроморфные устройства [2, 3].

Нейроморфные устройства хорошо справляются с неструктурированными данными, такими как изображения и звуки, что позволяет применять их в области искусственного интеллекта и машинного обучения. Многие нейроморфные системы способны к обучению без необходимости в четких метках данных, что позволяет им адаптироваться к новым условиям и задачам.

К существующим нейроморфным устройствам относится: IBM TrueNorth: это один из первых нейроморфных чипов, разработанных компанией IBM. Он имитирует работу нейронов и синапсов в мозге и способен выполнять сложные задачи, такие как распознавание изображений и обработка сигналов, при низком уровне потребления энергии [4].

Intel Loihi - чип разработки Intel предназначен для нейроморфных вычислений и поддерживает обучение в реальном времени. Loihi использует спайковые нейронные сети (SNN) для обработки информации и может адаптироваться к новым данным без необходимости повторного обучения [5].

SpiNNaker - проект, разработанный Университетом Манчестера, который включает в себя массивы процессоров, способных моделировать миллионы нейронов и миллиардов синапсов. SpiNNaker используется для исследований в области нейробиологии и разработки новых алгоритмов для искусственного интеллекта [6].

BrainChip Akida - нейроморфный чип, который поддерживает спайковые нейронные сети и предназначен для применения в системах обработки изображений и видео, а также в IoT-устройствах. Он имеет высокую энергоэффективность и низкую задержку [7].

Qualcomm Snapdragon Neural Processing Engine (NPE) не чисто нейроморфное устройство, но NPE в мобильных процессорах Qualcomm использует некоторые принципы нейроморфных вычислений для ускорения задач машинного обучения и искусственного интеллекта на мобильных устройствах [8].

Эти устройства представляют собой лишь небольшую часть широкого спектра исследований и разработок [9] в области нейроморфных вычислений, которые продолжают развиваться и находить применение в различных областях.

Однако в данной работе нам наиболее интересны нейроморфные устройства на основе мемристоров.

1.2 Мемристоры в нейроморфных системах

Мемристор — это нелинейный резистор [10] обратимо меняющий своё сопротивление в зависимости от пропущенного через него тока и величины приложенного напряжения. На вольтамперной характеристике мемристора присутствует гистерезис, состоящий из высокоомного и низкоомного участков. По конструкции — это многослойная тонкоплёночная структура, состоящая из двух и более слоёв материалов. Пока не удалось найти применения отдельного мемристора, но при объединении мемристоров в матрицу «кроссбар» (рисунок 1.1) они находят применение.

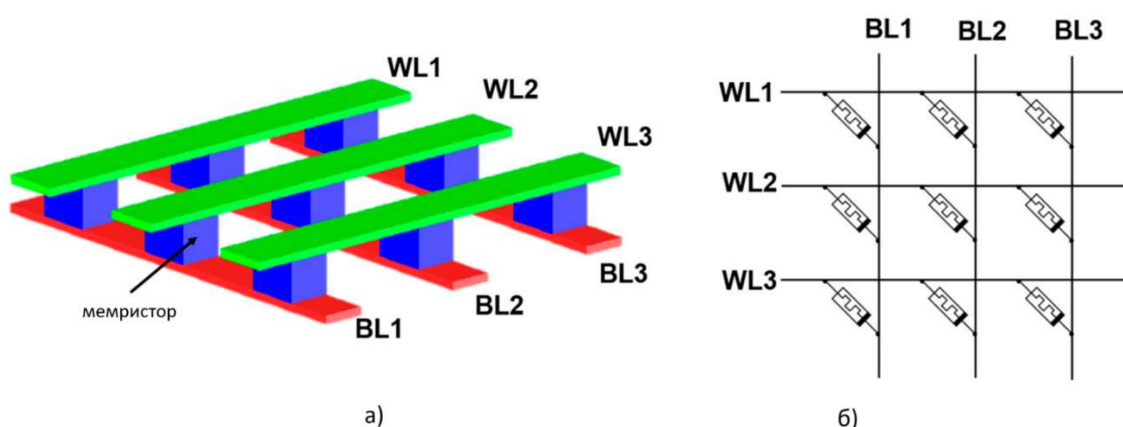


Рисунок 1.1 - Структура кроссбар матрицы:

а) эскиз; б) принципиальная схема мемристорной кроссбар матрицы;

(WL) – линии слова; (BL) – линии бит

Если рассмотреть пример с ReRAM, то один мемристор, включенный в матрицу, это ячейка памяти, альтернатива которой - NAND память. Иными словами, простой по структуре мемристор за счёт своих фундаментальных свойств способен заменить NAND ячейку памяти, представляющую из себя четыре КМОП-транзистора [11, 12]. Простота структуры и низкое энергопотребление

мемристоров позволяет добиться их большей плотности, соответственно, большему объёму памяти или большему количеству нейронов нейросети.

Существует значительный интерес к мемристорам в области нейроморфных вычислений [13, 14], где они могут имитировать синаптическую пластичность биологических нейронов. Пластичность нейронов в человеческом мозге носит импульсный (спайковый) характер, это значит, что биологический нейрон активируется только при получении импульса определённой длины, в литературе этот принцип называется STDP (spike timing dependent plasticity). Мемристоры могут использоваться для реализации механизмов синаптической пластичности, таких как STDP в нейроморфных системах. Работы в области мемристоров исследуют новые материалы, структуры, устройства и методы синтеза для улучшения их производительности, надёжности и масштабируемости для будущих систем памяти и вычислений. Мемристоры работают по следующим основным механизмам:

- миграция вакансий кислорода - в мемристорах на основе оксидов происходит миграция ионов (например, кислорода или металлов) под действием электрического поля. Это приводит к образованию или разрушению проводящих путей «филломентов» в материале. Примеры таких материалов ZnO , Cu_2O , WO_3 [15 - 17]. Эффект миграции возможен не только в оксидных материалах, но в материалах на основе других химических элементов, или за счёт миграции дефектов;

- ионная проводимость – механизм, в котором происходит миграция ионов из активного электрода под воздействием напряжения, которые создают проводящие пути. Примеры структур $\text{Ag} - \text{SiO}_2$, $\text{Cu} - \text{SiO}_2$ [18, 19];

- термическое воздействие - при протекании тока через мемристор возникает тепло, что может приводить к термическому изменению свойств материала, через окисление или изменение структуры материала, и это, в свою очередь, повлияет на проводимость, например в оксидах NiO или VO_2 [20];

- фазовые переходы - некоторые материалы могут обратимо переходить между различными фазами (например, аморфной и кристаллической) под

воздействием электрического поля. Эти переходы могут существенно изменять электрические свойства материала, вызывая резистивные переключения. Подобный эффект проявляется в плёнках переходных оксидов TiO_2 , NiO и материалах с изменяемой структурой GeTe , Sb_2Te_3 [21].

Учитывая, что наиболее распространенный механизм резистивных переключений в мемристорах это перенос кислородных вакансий, металлооксиды становятся основными материалами для производства мемристоров.

1.3 Металлооксиды как основной материал для создания мемристоров

Металлооксиды – класс веществ, имеющих в своём составе атомы металла и кислорода. Основным преимуществом металлооксидных полупроводников является разнообразие их свойств [22]. Кремний обладает набором хорошо изученных свойств, которые сделали его основным материалом микроэлектроники, но свойств одного кремния недостаточно для покрытия всего разнообразия современных устройств электронной техники [23]. Металлооксидные полупроводники в отличие от кремния обладают различной шириной запрещённой зоны, что делает их привлекательными для использования в солнечной энергетике, высокотемпературных устройствах и в радиационно-стойкой электронике (ZnO , SnO_2 , TiO_2). Электроотрицательность металла, входящего в состав металлооксидного полупроводника, определяет, насколько сильно кислород сможет отодвинуть друг от друга энергетические уровни, тем самым создав запрещённую зону [24]. Сам кремний в некоторых источниках называют «металлоидом» или полуметаллом, не удивительно, что его оксид (SiO_2) имеет ширину запрещённой зоны 4,75 эВ. Из ширины запрещённой зоны вытекают оптические свойства, прежде всего прозрачность в видимом диапазоне, сделав металлооксиды безальтернативными в сфере прозрачной электроники. Многослойные гетероструктуры из металлооксидов разной ширины запрещённой зоны способны преодолеть предел эффективности солнечных элементов Шокли-Квиссера [25]. Особенностью металлооксидов является их энергетическая структура, зачастую тип проводимости металлооксидов предопределён и стабилен,

сохраняется лишь возможность увеличить или уменьшить их сопротивление. Это связано с тем, что металлооксиды состоят минимум из двух элементов и многое зависит от соотношения атомов кислорода и металла в итоговом веществе, внося глубокие энергетические уровни, определяющие тип проводимости. Поэтому для некоторых металлооксидов даже ведутся споры среди ученых, могут ли они поменять свой тип проводимости под влиянием легирования или стехиометрии состава, например CuO , ZnO [26, 27]. Возможность легко менять тип проводимости является преимуществом кремния, но стабильность типа проводимости для многих металлооксидов позволяет создавать на их основе селективные газовые датчики, за счёт легирования их веществами катализаторами Pt, Pd, Ag и т. д.

Применительно к мемристорам, нестехеометричность состава металлооксидов стала определяющим свойством. Как говорилось ранее, миграция кислородных вакансий под действием электрического поля — это наиболее часто встречающийся механизм резистивных переключений. Во многих разработках для мемристоров используется диоксид титана (TiO_2). Плёнки TiO_2 [28] имеют хорошую совместимости с традиционной кремниевой технологией, простоту изготовления и стабильность. Поведение мемристоров на основе TiO_2 при переключении сопротивления основано на миграции кислородных вакансий внутри материала, что приводит к изменению его электропроводности.

Другие популярные материалы, применяемые в мемристорах, включают оксиды переходных металлов, такие как оксид гафния (HfO_2) [29], оксид тантала (Ta_2O_5) [30], оксид ниобия (Nb_2O_5) [31], ниобата лития (LiNbO_3) [32]. Эти материалы обладают различными эксплуатационными характеристиками и преимуществами, такими как долговечность, скорость переключения и энергоэффективность. Немало разработок мемристоров на основе ZnO [33].

Практика показывает, что почти в любом материале, в котором возможна миграция ионов будут наблюдаться мемристивные эффекты. В этом плане самым важным свойством материала для создания на его основе качественного мемристора является количество переключений, которое может совершить материал. Считается, что мемристор пригоден к работе при количестве циклов

переключения больше 10^4 . Второе по важности свойство это соотношение HRS (high resistance state) к LRS (low resistance state) или сопротивления в высокоомном к низкоомному состоянию. Такое соотношение называется «добротностью», и оно должно составлять больше 10. Немаловажную роль также играет напряжение переключения, оно должно быть близко к напряжениям, используемым в современной КМОП технологии ($\pm 1,8$ В, $\pm 3,3$ В, ± 5 В). Временная стабильность состояния – ещё один важный параметр мемристора, но это время может быть различным в зависимости от предполагаемого применения мемристоров. Возможно как длительное хранение состояния (энергонезависимая память), так и быстрое забывание состояния (векторно-матричное умножение).

Из материалов, на которых основаны мемристоры, вытекают способы их изготовления. Чаще всего для производства мемристора необходимо создать очень тонкий слой металлооксида, порядка нескольких нанометров, поэтому мемристоры часто создают атомным наложением, магнетронным напылением, импульсным лазерным напылением, иногда анодным окислением. Дополнительно, существует множество работ, посвященных синтезу мемристивных структур жидкостными методами, не требующими специализированного оборудования (золь-гель, спрей-пиролиз и т. д.) [34, 35].

1.4 Проблемы мемристоров и пути их решения

К недостаткам, которые мешают мемристорам занять своё место среди электронных устройств, можно отнести малое количество циклов перезаписи, сравнительно низкую скорость срабатывания, нестабильность состояния. Эти недостатки можно побороть совершенствованием материалов для мемристоров и методов их синтеза. Однако есть недостатки фундаментальные для всех мемристоров вне зависимости от их материала или механизма переключения. Одним из таких недостатком является возникновение токов утечки при объединении мемристоров в матрицу. Токи утечки существенно влияют на возможность считывания состояния отдельных мемристоров. Побороть их можно преимущественно конструкционными решениями. Для это к каждому

индивидуальному мемристору добавляют селектор [36]. Наиболее популярны селекторы на основе полевых транзисторов и диодные селекторы (рисунок 1.2).

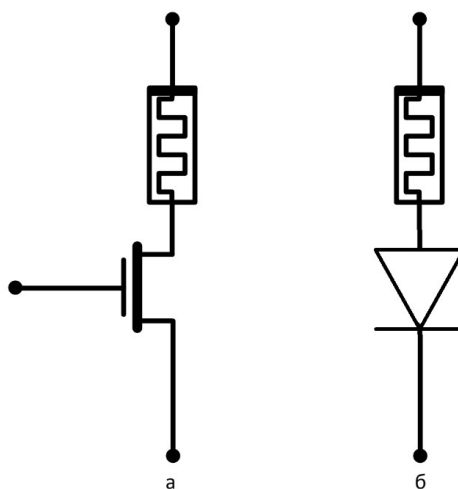


Рисунок 1.2 – Способы борьбы с токами утечки:

а) полевой транзистор; б) диод

Селекторы на основе полевых транзисторов (рисунок 1.2 а), которые полностью ограничивают ток через незадействованные мемристоры, надежное и распространенное решение. При таком решении к верхним и нижним группам контактов мемристивной матрицы добавляется ещё одна, которая отвечает за открытие/закрытие транзистора. Может использоваться до 4 МОП транзисторов на один мемристор в зависимости от архитектуры мемристивной матрицы. Однако внедрение полевого транзистора требует серьёзного усложнения структуры кроссбар-матрицы [37].

Ещё одним популярным способом уменьшить токи утечки является включение последовательно с мемристорами диодов или стабилитронов (рисунок 1.2 б), тем самым создаётся нелинейность ВАХ, напряжение срабатывания и считывания мемристора смещается на напряжение открытия диода, а вблизи 0 В у такой структуры образуется участок недоступный для считывания или переключения. Это решение гораздо проще конструкционно, так как в нём не требуется внедрение дополнительных контактов в матрицу, как в случае с полевым транзистором. В некоторых случаях нелинейность в ВАХ мемристора образуется

сама, за счёт диода Шоттки между материалом мемристора и материалом электрода, в некоторых случаях образуется туннельный диод. Диоды дают хорошую, но неполную защиту от токов утечки и не позволяют проводить дополнительную внешнюю модуляцию мемристоров. Для расчета эффективности диодного селектора используется уравнение (1.1) [38]:

$$S = \frac{I(U_c)}{I(U_{c/2})}, \quad (1.1)$$

где S – эффективность селектора (безразмерная величина), I – ток при определённом напряжении (А), U_c – напряжение считывания (В), $U_{c/2}$ – напряжение полусчитывания (В).

Из уравнения видно, что S определяется токами на различных участках ВАХ структуры, которые зависят от внутренних параметров диода, его типа, напряжения открытия, последовательного и шунтирующего сопротивления. Чем больше величина S , тем лучше, но для реальных структур, S чаще всего лежит в диапазоне от 1 до 1000. На практике достаточно селективности величиной больше 100.

Для применений, связанных с искусственным интеллектом, интересна пластичность эффективности селектора, контролируемая извне, для дополнительной более эффективной компенсации токов утечки и модуляции работы матрицы. Успешная внешняя компенсация токов утечки и модуляция работы матрицы успешно реализованы при помощи селекторов на основе МОП транзисторов, то есть с помощью электрических сигналов, но при помощи оптического сигналов пока не удалось добиться вышеописанных функций мемристронных матриц, так как данное решение потребует эффективного оптического селектора.

Существуют мемристорные матрицы с похожими функциями, например «кроссбар матрица с оптической селекцией» [39]. В матрице используется оптический селектор из широкозонных полупроводниковых материалов как ZnO легированный Ga, ZnO легированный Al, GaN, AlN, SnO₂, In₂O₃ и т. д. Активный

слой на основе мемристивных материалов, таких как оксид тантала (TaO_x) или оксид гафния (HfO_x). Первым недостатком является то, что у аналога в качестве оптического селектора используются фоторезистивные материалы, они имеют низкую способность к селекции мемристоров, а также данная матрица имеет низкую степень интеграции. Вторым недостатком является сама структура кроссбар матрицы, которая усложняет доступ падающего излучения к структуре, а именно то, что активный слой зажат между перпендикулярными верхним и нижним электродом, что само по себе мешает работе оптического селектора, а также усложняет взаимодействия активного слоя с окружающей средой и усложняет технологию производства активного слоя. Внедрения фотодиода в качестве оптического селектора представляется более эффективным решением. Из плюсов фотодиода: упрощение доступа падающего излучения к структуре; расширение рабочего диапазона длин волн; улучшения взаимодействия активного слоя с окружающей средой и упрощение технологии производства структуры.

Несмотря на то, что мемристоры являются перспективными устройствами, преимущественно основанными на металлооксидных полупроводниках, они до сих пор активно не применяются в устройствах электронной техники из-за низкого качества самих структур, дороговизны производства. Множество способов синтеза материалов для мемристоров выражается в неглубокой их исследованности и отсутствия четких технологических регламентов. Мемристор сложное в управление устройство, работа которого зависит от величин приложенных напряжений и токов, времени их воздействия, к которому нужно подключать сигналы разной полярности. Токи утечки мемристоров вынуждают использовать устройства КМОП технологии (транзисторы, диоды) вместе с трудносовместимыми и экзотическими материалами мемристоров. Существует проблема в согласовании селектора с мемристором, от материала которого зависит сама возможность создания устройства. Но есть перспективные решения, которые позволят создать полностью металлооксидный мемристор с селектором, пригодный для объединения в матрицу, а именно МФС. И есть полупроводниковый металлооксид, который активно изучается исследователями, применяется в

мемристорах, солнечных элементах, газовых датчиках и т. д., этим материалом является ZnO. Именно оксид цинка может быть использован для создания согласованного фотоселектора для мемристора, но этот материал имеет широкую вариативность свойств, зависящих от метода синтеза, что является следствием отсутствия технологического регламента изготовления плёнок этого материала.

1.5 Основные электрофизические свойства оксида цинка (ZnO)

Оксид цинка представляет собой неорганическое соединение с формулой ZnO. В порошковой форме ZnO – белый и нерастворимый в воде. ZnO широко используется в многочисленных устройствах, материалах и продуктах электронной и неэлектронной промышленности. Благодаря своей многофункциональности и уникальным физико-химическим характеристикам. Этот материал активно применяется в производстве тонкопленочных транзисторов (TFT), где он используется в качестве активного слоя, благодаря своей высокой подвижности электронов и стабильности работы. Тонкопленочные транзисторы на основе ZnO находят применение в дисплеях с жидкокристаллической (LCD) и органической светодиодной (OLED) технологиями, улучшая их эффективность и долговечность [40]. Еще одним важным направлением использования ZnO является создание ультрафиолетовых (УФ) светодиодов и лазеров [41]. Благодаря широкой запрещенной зоне и высоким значениям экситонной энергии связи, ZnO позволяет разрабатывать устройства с высокой яркостью и долговечностью, которые находят применение в биомедицинской визуализации, УФ-дезинфекции и в системах оптической связи.

ZnO также широко используется в составе различных сенсорных устройств, включая газовые сенсоры, которые отличаются высокой чувствительностью и избирательностью. Это делает ZnO незаменимым для мониторинга качества воздуха, обнаружения токсичных газов, контроля окружающей среды и датчиков влаги [42, 43]. Пьезоэлектрические свойства ZnO позволяют разрабатывать высокочувствительные механические и акустические сенсоры, используемые в навигационных системах, мобильных устройствах и биомедицинских приборах.

Помимо этого, ZnO применяется в качестве материала оптического окна в солнечных элементах [44, 45].

Оксид цинка (ZnO) кристаллизуется в двух основных модификациях: гексагональной структуре вюрцита (рисунок 1.3, а) [46] и кубической структуре сфалерита (рисунок 1.3, б) [47]. Гексагональная форма является более устойчивой и, следовательно, в природе встречается значительно чаще. Однако кубическая модификация может быть стабилизирована при выращивании ZnO на подложках с кубической кристаллической решеткой. При давлениях порядка 10 ГПа структура ZnO претерпевает фазовый переход в кристаллическую форму, аналогичную каменной соли (рисунок 1.3, в) [48].

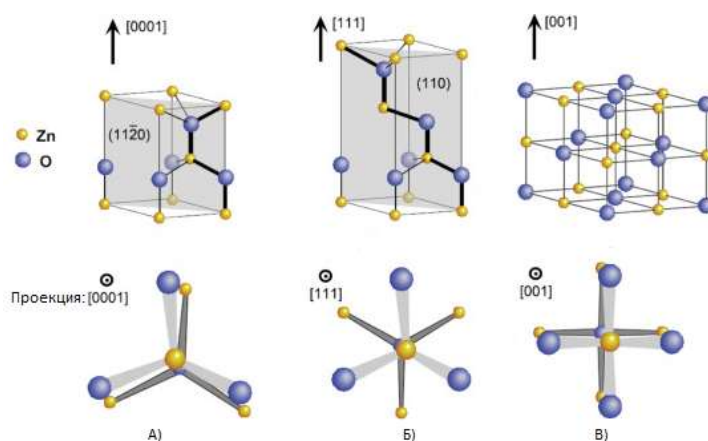


Рисунок 1.3 – Формы кристаллизации ZnO:

а) – гексагональная структура; б) – сфалерит; в) – каменная соль

Гексагональная и кубическая структуры ZnO обладают уникальными свойствами симметрии. Обе не имеют инверсионной симметрии, что означает, что отражение относительно произвольной точки не приводит к идентичной конфигурации кристалла. Этот аспект симметрии обуславливает наличие пьезоэлектрического эффекта в обеих структурах. Гексагональная модификация относится к точечной группе $6mm$ (обозначение Германа-Могена) или C_{6v} (обозначение Шёнфлиса) и принадлежит к пространственной группе $P6_3mc$ ($C_{6v}4$). Постоянные решеточные параметры равны $a = 3,25 \text{ \AA}$ и $c = 5,2 \text{ \AA}$, при этом их

соотношение близко к теоретически идеальному для гексагональной ячейки – 1,633.

Как и в других соединениях группы $A_{II}B_{VI}$, химическая связь в ZnO имеет преимущественно ионный характер, что объясняется значительной разностью электроотрицательностей иона цинка (Zn^{2+}) и кислорода (O^{2-}). Радиусы этих ионов составляют 0,074 нм и 0,140 нм соответственно.

Преобладание ионной связи способствует предпочтительному формированию структуры вюрцита, а не сфалерита [49], а также усиливает пьезоэлектрические свойства материала. Полярные связи Zn-O обуславливают заряд плоскостей, состоящих из атомов цинка и кислорода. В отличие от большинства других материалов, где подобные плоскости подвергаются атомной реконструкции для поддержания электрической нейтральности, в ZnO такие плоскости остаются атомарно плоскими и стабильными. Это явление до сих пор полностью не объяснено [50].

Исследования с использованием наноструктур типа вюртзоидов пролили свет на механизмы, отвечающие за плоскостность поверхности и отсутствие реконструкции вюрцитных кристаллов ZnO. Они также предоставили объяснение образования зарядов на полярных плоскостях ZnO, что имеет важное значение для применения материала в различных технологиях.

ZnO относится к широкозонным полупроводниковым материалам группы $A_{II}B_{VI}$ и характеризуется прямой шириной запрещенной зоны, равной примерно 3,37 эВ. Этот полупроводник обладает высокой работой выхода (4,7 эВ) и сродством к электрону (4,5 эВ) [51]. Естественная n-типовая проводимость ZnO связана с наличием вакансий кислорода и междоузельных атомов цинка.

Полупроводник ZnO демонстрирует уникальное сочетание характеристик, включая высокую оптическую прозрачность, высокую подвижность носителей заряда, широкую запрещенную зону и интенсивную люминесценцию при комнатной температуре.

Благодаря этим свойствам, а также его химической и термической устойчивости, ZnO находит применение в солнечных батареях, литий-ионных

аккумуляторах, суперконденсаторах, фотокатализаторах, биомедицинских устройствах, пьезоэлектрических элементах, оптоэлектронных устройствах, газовых сенсорах и в качестве люминесцентного материала [52, 53, 54].

Таким образом, оксид цинка представляет собой многофункциональный материал с широкими возможностями для применения в современных технологиях. Его уникальные структурные и физико-химические свойства обеспечивают перспективы для дальнейших исследований и разработки новых устройств на его основе.

1.6 Способы синтеза плёнок ZnO

1.6.1 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Это метод осаждения тонких пленок ZnO, который включает химическую реакцию подложки и газовой фазы с образованием твердого материала. При CVD один или несколько летучих газов-прекурсоров, таких как диметилцинк ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) или ацетат цинка ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) и реакционный газ, например кислород (O_2), водяной пар (H_2O) или оксид азота (N_2O), вводятся в камеру, в которой находится горячая подложка. Под воздействием температуры газы-прекурсоры вступают в реакцию на поверхности подложки, образуя твердую пленку

CVD обладает такими преимуществами, как высокая чистота, однородность и возможность нанесения конформных покрытий на объекты сложной геометрии. Однако процессы CVD могут быть более сложными и требовать тщательного контроля параметров процесса, таких как температура, давление, скорость потока газа и химический состав прекурсора, для достижения желаемых свойств пленки [55].

1.6.2 Термовакuumное напыление (PVD)

Метод осаждения тонких пленок ZnO, который включает физический перенос материала из твердого источника на подложку в вакуумной среде. При PVD осаждаемый порошок ZnO сначала испаряется или распыляется из твердого

источника, а затем конденсируется на подложке с образованием тонкой пленки. Иногда используют только цинк (Zn) высокой чистоты как исходный материал для испарения. А кислород (O_2) или смесь кислорода с инертным газом (например, аргон) — используется для окисления паров цинка. Этот процесс может быть достигнут с помощью различных методов, таких как испарение, напыление или дуговое осаждение.

PVD обычно используется при производстве покрытий из ZnO, тонких пленок и модификации поверхности для широкого спектра применений, включая оптику, электронику, солнечные элементы, декоративные покрытия и износостойкие покрытия. PVD предлагает такие преимущества, как высокая чистота, хорошая адгезия, контроль толщины и состава пленки, а также возможность наносить самые разные материалы, включая металлы, сплавы и керамику [56].

1.6.3 Атомно-слоевое осаждение (ALD)

В ALD пленки ZnO осаждаются по одному атомному слою за раз посредством повторяющейся последовательности самоорганизующихся поверхностных реакций. В качестве источника цинка используется диметилцинк ($Zn(CH_3)_2$) или ацетилацетонат цинка. Водяной пар (H_2O) или озон (O_3) для обеспечения реакции окисления.

Такой точный контроль толщины и состава пленки позволяет создавать высококачественные однородные пленки с отличным контролем конформности и толщины. ALD обычно используется при производстве транзисторов, мемристроов, конденсаторов, устройств памяти и других электронных компонентов. [57].

1.6.4 Магнетронное напыление

При магнетронном распылении пучок атомов выбивается из мишени на основе ZnO либо чистого ZnO путем бомбардировки ионами или атомами высокой энергии. Этот процесс приводит к выбросу атомов или молекул из материала мишени, которые затем конденсируются на подложке, расположенной в

непосредственной близости, образуя тонкую пленку, в том числе под влиянием атмосферы.

Распыление может быть достигнуто с использованием различных методов, включая распыление постоянным током, радиочастотное распыление, магнетронное распыление и реактивное распыление. При распылении постоянным током к материалу мишени подается постоянный ток, в результате чего ионы ускоряются по направлению к мишени и смещают материал.

Радиочастотное распыление предполагает использование радиочастотной энергии для создания плазмы в камере, которая ускоряет ионы к цели. При магнетронном распылении используются магнитные поля для улучшения процесса распыления и улучшения однородности пленки. Реактивное распыление включает введение в камеру реактивного газа для создания сложных тонких пленок путем реакции с распыляемым материалом.

Напыление широко используется в различных отраслях промышленности, включая производство полупроводников, оптических покрытий и исследования тонких пленок ZnO. Он предлагает ряд преимуществ, таких как высокое качество пленки, хорошая адгезия к подложкам, точный контроль толщины и состава пленки, а также возможность наносить широкий спектр материалов, включая металлы, оксиды, нитриды и многое другое [58].

1.6.5 Импульсное лазерное осаждение (PLD)

Метод осаждения тонких пленок, в котором используется импульсный лазер высокой энергии для испарения материала с поверхности мишени ZnO и нанесения его на подложку в атмосфере Ar или вакууме. В PLD сфокусированный лазерный луч направляется на мишень в камере, вызывая испарение материала и образование потока направленных частиц. Эти частицы затем конденсируются на подложке, помещенной в камеру, образуя тонкую пленку. Импульсный характер лазера позволяет точно контролировать процесс осаждения, поскольку лазер может подавать импульсы через определенные интервалы времени, чтобы контролировать количество материала, удаляемого из мишени. Это позволяет

наносить тонкие пленки с заданными свойствами, такими как состав, толщина и структура.

В целом, преимущества PLD в высоком качестве пленки и точном контроле свойств пленки. Однако PLD может быть более сложным и дорогим по сравнению с другими методами осаждения тонких пленок ZnO и требует тщательной оптимизации параметров лазера и геометрии целевой подложки для успешного выращивания пленок [59].

1.7 Жидкостные методы синтеза плёнок ZnO

К общим минусам вышеописанных методов получения плёнок ZnO можно отнести использование в их реализации сложного и дорогостоящего оборудования, энергозатратность и сложную масштабируемость этих методов. В совокупности, это может сделать нецелесообразным использование ZnO в конструкции изготавливаемого устройства, накладывая ограничения на использование этого материала в микроэлектронике. В связи с этим, исследователями осуществляется поиск масштабируемых методов, требующих более простой оснастки и оборудования, и позволяющих изготавливать плёнки ZnO со свойствами пригодными для микроэлектроники. Жидкостные методы синтеза плёнок ZnO, такие как: золь-гель и спрей-пиролиз, выглядят способными удовлетворить эти потребности и интегрироваться с традиционной кремниевой технологией.

1.7.1 Золь-гель метод

Золь-гель — это широко используемый химический процесс синтеза неорганических материалов, таких как керамика, стекло и тонкие пленки, из раствора (золя), который подвергается процессу гелеобразования с образованием твердой сетки (геля). Этот метод включает преобразование коллоидной суспензии наночастиц или молекулярных прекурсоров в твердый материал посредством контролируемых реакций гидролиза и конденсации. Процесс обычно включает в себя следующие этапы:

1. Образование золя: на начальном этапе готовят раствор перкурсоров, содержащих алкоксиды металлов, соли металлов или другие химические вещества, растворяя их в подходящем растворителе. Этот раствор имеет коллоидную природу, в растворителе диспергированы наночастицы или молекулярные кластеры.

2. Гидролиз. Реакция гидролиза включает разрыв связей металл-кислород в молекулах-прекурсорах молекулами воды, присутствующими в растворе. Это приводит к образованию частиц гидроксидов металлов и молекул спирта.

3. Конденсация. Гидролизированные металлы подвергаются реакциям конденсации с образованием трехмерной сетчатой структуры посредством образования связей металл-кислород-металл. Этот процесс приводит к образованию геля с взаимосвязанными порами и большой площадью поверхности.

4. Старение и сушка. На этом этапе гель выдерживается при контролируемой температуре, чтобы обеспечить дальнейшую конденсацию и перестройку сетчатой структуры. Последующие процессы сушки удаляют растворитель и органические компоненты, что приводит к образованию твердого материала [60, 61].

Золь-гель метод имеет ряд преимуществ, среди которых возможность контролировать состав, структуру и свойства синтезируемых материалов. Это позволяет производить тонкие пленки, покрытия и объемные материалы с заданными свойствами, такими как пористость, площадь поверхности, термическая стабильность и оптическая прозрачность.

Применение золь-геля охватывает широкий спектр областей применения, включающего оптику, катализ, сенсоры, биоматериалы и электронику. Это универсальный метод изготовления функциональных материалов с регулируемыми свойствами и функциями, что делает его востребованным в материаловедении и нанотехнологиях.

В общих чертах этапы золь-геля показаны на рисунке 1.4, одно и то же вещество может быть получено в различных формах, в виде: плёнки, порошка, керамики, аэрогеля или керамических волокон.

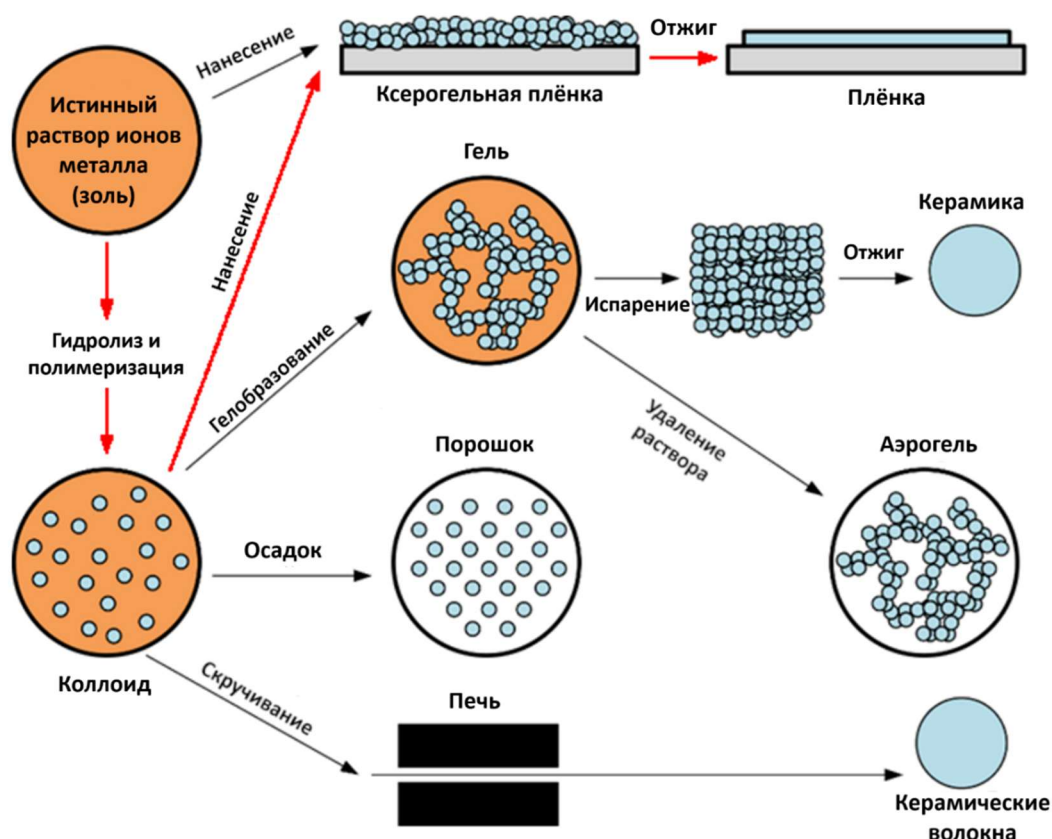


Рисунок 1.4 – Различные этапы золь-гель метода

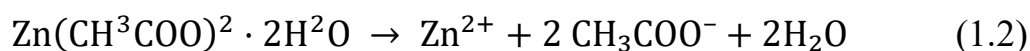
Дополнительные преимущества золь-геля: точный контроль над составом и структурой получаемого продукта, низкотемпературность, для чувствительных к температуре структур или для получения продуктов высокой чистоты, поскольку высокотемпературный процесс, может привести к появлению нежелательных примесей. Низкий расход прекурсоров. Способность создавать тонкие однородные пленки с качественной адгезией. Из недостатков: сложная оптимизация для реального применения, длительность процесса [62].

Применительно к ZnO , существует несколько методик отличающихся используемыми прекурсорами, в качестве источников цинка используются (ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и др.) [63, 64], в роли растворителя может выступать вода или различные спирты, стабилизаторы тоже имеют много вариаций (моноэтаноламин, диэтаноламин, полиэтилен гликоль, диметилформамидом, 2-метоксиэтанолом и др.) вместе с легирующими примесями и другими присадками. Разные прекурсоры требуют разного времени созревания раствора, изменяются его

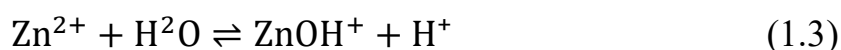
вязкость, но самое главное меняется количество нежелательных примесей в синтезируемом материале. Рассмотрим с точки зрения химии классический пример синтеза и легирования алюминием плёнки ZnO золь-гель методом на основе ацетата цинка, изопропанола, диэтаноламина и нитрата алюминия.

Изопропанол (ИПА, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) обеспечивает среду для растворения солей цинка и алюминия. Изопропанол может участвовать в реакциях алкоголиза, реагируя с ионами металлов с образованием алкоксидов металлов (M-O-iPr). Однако это менее значимо, чем реакции гидролиза, особенно в присутствии воды. Алкоголиз может замедлить процесс гидролиза и конденсации, но он не так эффективен, как диэтаноламин (DEA).

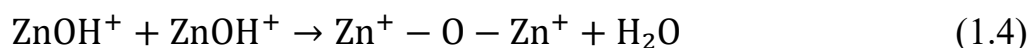
Ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) является основным источником ионов цинка (Zn^{2+}) для формирования структуры ZnO. В изопропаноле ацетат цинка растворяется, высвобождая ионы Zn^{2+} и ионы ацетата (CH_3COO^-). Реагируя с молекулами воды (из самого дигидрата), образуется истинный раствор (золь) (1.2).



После чего ионы Zn^{2+} подвергаются гидролизу (1.3).

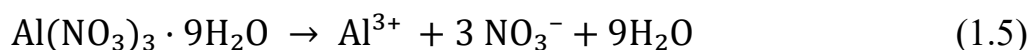


Образуя гидроксид цинка. Который в свою очередь подвергается реакции конденсации, образуя связи $\text{Zn} - \text{O} - \text{Zn}$, которые в конечном итоге приводят к образованию коллоидных частиц геля ZnO (геля) (1.4).

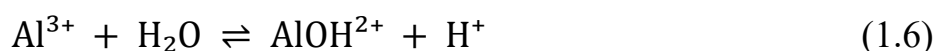


Без диэтаноламина (стабилизатора) эта реакция происходит слишком быстро и приводят к неконтролируемому осаждению крупных неоднородных частиц.

Нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - источник ионов алюминия (Al^{3+}) для легирования решетки ZnO . Он проходит через те же реакции, что и атомы Zn - растворяется в изопропанолe, высвобождая ионы Al^{3+} и ионы нитрата (NO_3^-). Молекулы воды (из нонагидрата) необходимы для формирования истинного раствора (1.5).

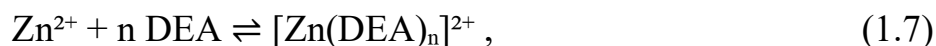


Подобно цинку, ионы Al^{3+} также подвергаются гидролизу и конденсации. Алюминий более склонен к образованию гидроксидов, чем цинк, так как он более реакционноспособен (1.6).

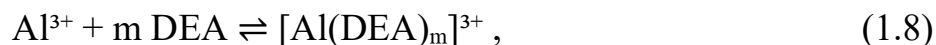


Гидроксид алюминия конденсируются, образуя связи $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$. DEA также образует комплексы с ионами Al^{3+} , предотвращая быстрое осаждение гидроксида алюминия и способствуя однородному легированию. Без DEA алюминий, скорее всего, выпадет в осадок в виде Al_2O_3 , а не включится в решетку ZnO . DEA более важен для алюминия, чем для цинка из-за большей степени окисления.

Комплексообразование с DEA действует как лиганд и образует комплексы с ионами Zn^{2+} и Al^{3+} . Атом азота (N) и атомы кислорода (O) в гидроксильных группах (OH) имеют неспаренные пары электронов, которые могут соединяться с ионами металла (1.7, 1.8).



где n — число молекул DEA, связанных с Zn^{2+} .



где m — число молекул DEA, связанных с Al^{3+} .

Крупные молекулы DEA, окружающие ионы металла, создают стерическое препятствие. Это не позволяет ионам металла слишком близко сближаться друг с другом и подвергаться быстрой конденсации. Дополнительно DEA немного повышает pH раствора, что понижает на скорости гидролиза и конденсации.

Реакции конденсации приводят к увеличению размера взвешенных частиц коллоида и вязкости раствора, пока он не образует гель. Гель состоит из трехмерной сети связей $Zn - O - Zn$ и $Al - O - Zn$ (с некоторыми возможными связями $Al - O - Al$, но в идеале сведенными к минимуму), все стабилизируется присутствием DEA. Таким образом, проходя реакции образования лигандов и гидролиза атомы алюминия получают возможность вклиниться в междоузлие кристаллической решётки только на этапе сушки от органических примесей, но с большей вероятностью это произойдёт в форме Al_2O_3 .

При синтезе плёнок золь-гель методом требуется дополнительный этап нанесения, поскольку синтезируемое вещество находится в состоянии геля, а не плёнкой на подложке. К наиболее популярным способам нанесения геля относятся центрифугирование и погружения.

Метод центрифугирования (или центрифугирование) — это процесс, при котором покрытие в жидком состоянии (гель или например, фоторезист) наносится на поверхность подложки с помощью центрифуги. Подложка находится на центрифуге, которая вращается с определённой скоростью, создавая центробежную силу, которая способствует равномерному распределению покрытия по поверхности объекта, вытягивая его к краям и образуя тонкую плёнку. Этапы центрифугирования показаны на рисунке 1.5.

При центрифугировании, чем выше скорость, тем сильнее центробежные силы, что влияет на равномерность нанесения покрытия и его толщину. С увеличением скорости вращения толщина уменьшается. Продолжительность процесса также влияет на конечный результат. Слишком малое время центрифугирования может привести к неравномерности покрытия, а слишком долгое — к излишнему удалению материала.

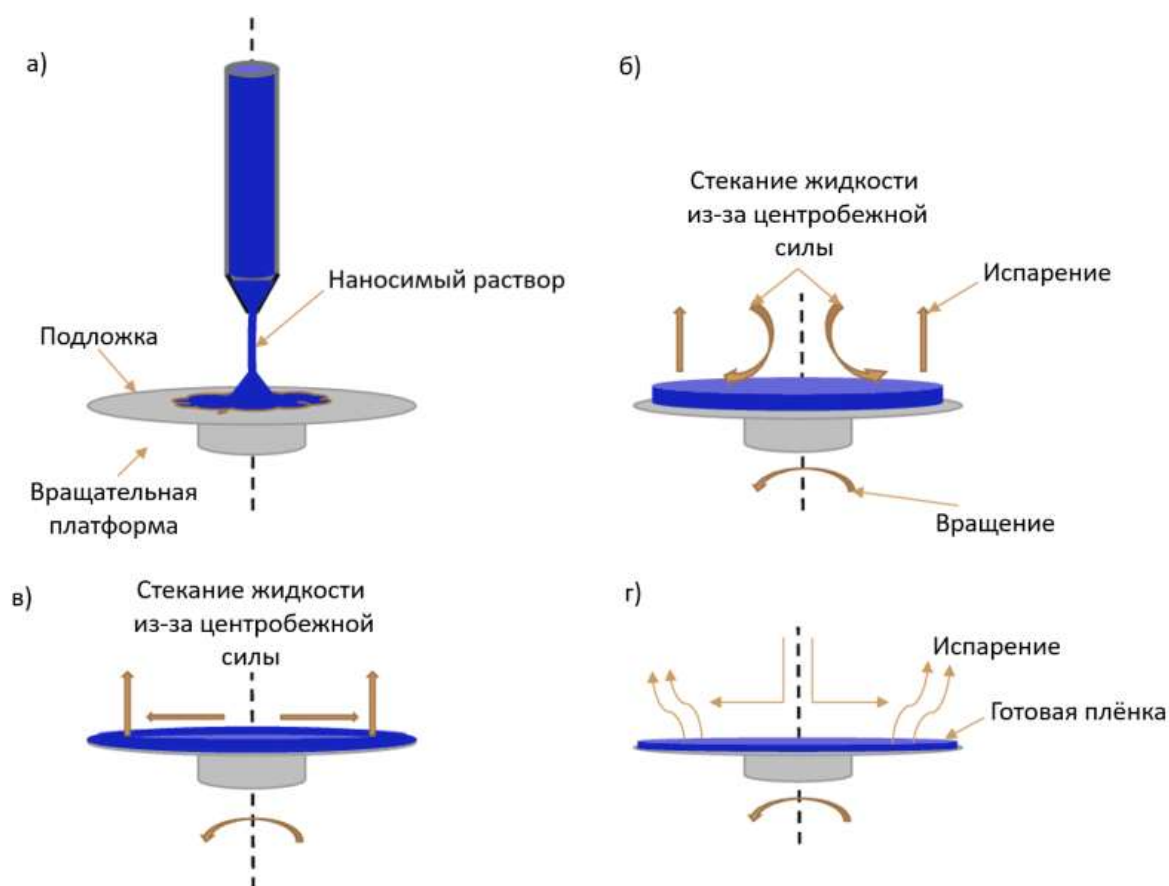


Рисунок 1.5 – Этапы нанесения плёнки методом центрифугирования:

а) нанесение раствора на поверхность подложки, б) раскручивание подложки вращающейся платформой, в) выдержка при определённой скорости, г) готовая плёнка

Вязкость жидкости имеет ключевое значение для определения скорости и времени центрифугирования. Чем больше вязкость покрытия, тем большая скорость нужна для распределения материала по подложке. Адгезия между покрытием и подложкой влияет на процесс нанесения также существенно, как и вязкость. Геометрия и размеры объекта влияют на то, как покрытие распределяется по его поверхности. Наилучшая форма подложки для центрифугирования — это диск. При других формах подложки возможно неравномерное распределение материала от центра подложки из-за поверхностного напряжения (например, скопление материала в углах квадратной подложки).

Методом погружения — это процесс, при котором объект полностью погружается в жидкий материал, гель или например, краску или защитный лак, для

создания однородного и равномерного покрытия. Этот метод позволяет достичь хорошей адгезии и защиты поверхности, так как покрытие проникает во все углубления и труднодоступные места. Погружение обеспечивает экономичное использование материалов и минимизирует образование отходов, что делает его популярным в различных отраслях, включая производство, автомобильную и электронику. После погружения объект обычно извлекается и проходит этап сушки или отверждения для достижения необходимой прочности и долговечности покрытия. Нанесение производится по следующим этапам (рисунок 1.6).

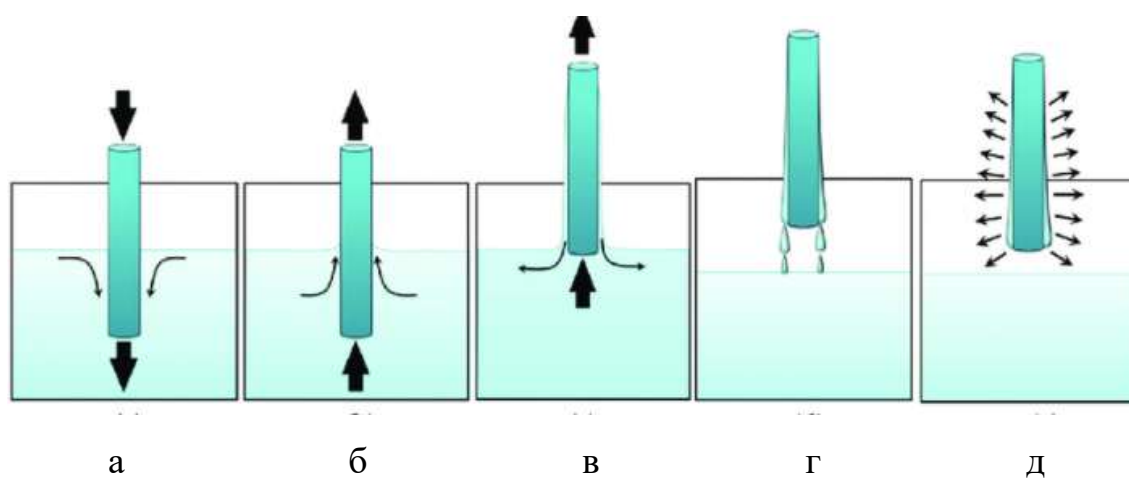


Рисунок 1.6 – Этапы нанесения погружением:

а) погружение, б) выдержка, в) вытягивание, г) сушка, д) обжиг

Этап погружения — это начальный этап, в котором подложку вертикально окунают в рабочий раствор. Скорость погружения подложки в раствор не оказывает существенного влияния на процесс и не контролируется. Этап выдержки, необходим, чтобы рабочий раствор успел смочить поверхность подложки или прореагировать с ней. Вытягивание самый важный этап нанесения плёнки методом погружения. Толщина покрытия зависит от плотности и вязкости наносимого вещества, но наиболее важный параметром является скорость вытягивания. Наименьшая толщина слоя (~ 100 нм для вязкости воды) наносится в промежуточном режиме при скоростях 0,1 - 0,6 мм/с. Зависимость толщин для большего диапазона скоростей вытягивания приведена на рисунке 1.7.

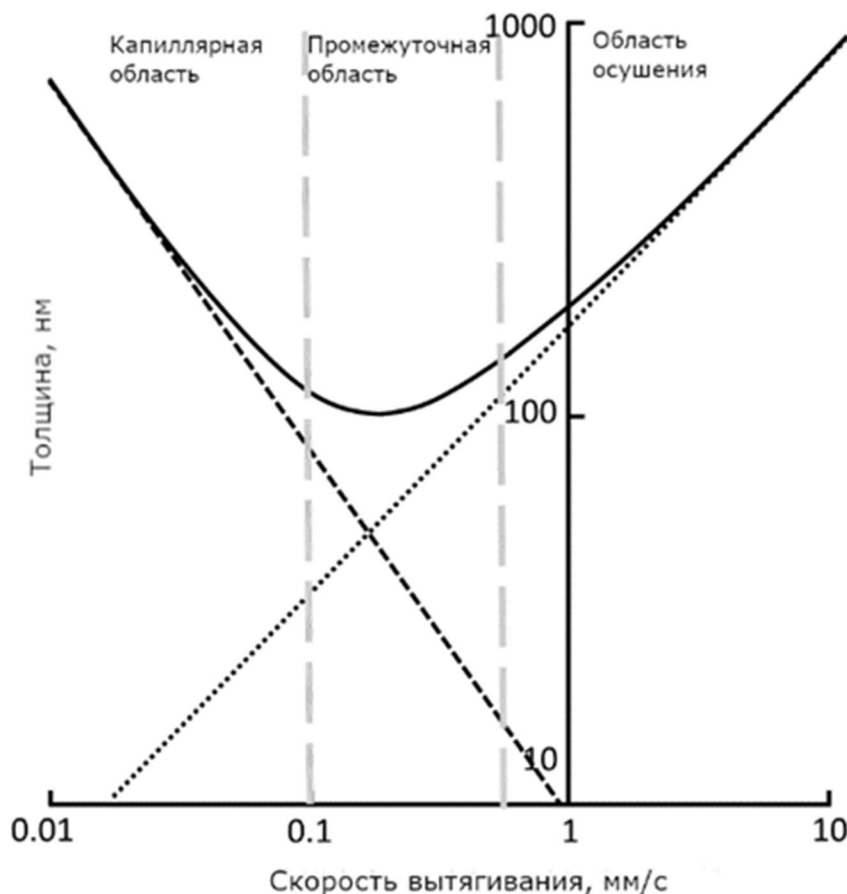


Рисунок 1.7 – Зависимость толщины одного слоя плёнки от скорости вытягивания подложки из раствора.

Завершающими этапами являются сушка и отжиг. Сушка необходима для закрепления вновь нанесённого слоя на подложке при температуре 100 – 200 °С, иначе этот слой может быть смыт при повторном окунании плёнки в раствор при следующем цикле погружения. Этап отжига – опциональный этап, который нужен для придания наносимой плёнке необходимых свойств, при этом температура отжига зависит от типа наносимого материала.

1.7.2 Спрей-пиролиз

Спрей-пиролиз - метод, в котором происходит образование аэрозоля из раствора прекурсора, который затем распыляется на нагретую подложку. Метод имеет общие черты с методом CVD. Под воздействием высокой температуры

аэрозоль прекурсора разлагается, образуя на поверхности подложки тонкие плёнки или порошки (рисунок 1.8).

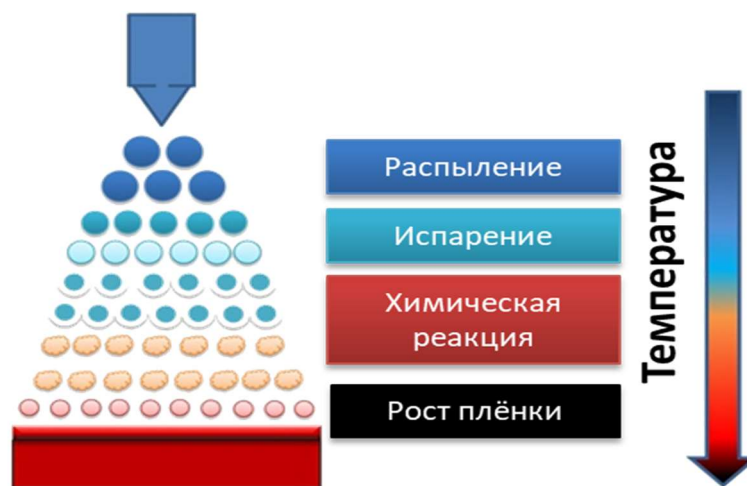


Рисунок 1.8 - Этапы роста плёнки по методу спрей-пиролиза

Этот метод широко используется при производстве металлооксидных материалов. К преимуществам спрей-пиролиза относятся его низкая стоимость, высокая скорость осаждения и возможность синтеза высококачественных пленок с хорошей однородностью и воспроизводимостью. К недостаткам можно отнести большой расход вещества и образование вредного аэрозоля, который вынуждает принимать защитные меры.

Основные этапы спрей-пиролиза: распыление аэрозоля, испарение аэрозоля, химическая реакция, рост плёнки.

На свойства напылённой плёнки влияют множество параметров на каждом из этапов, основными из которых являются: состав исходного раствора и атмосферы (газа носителя), температура нагревателя и размер частиц аэрозоля. Состав исходного раствора необходимо подбирать в зависимости от интересующего вещества и вида спрей-пиролиза. Важную роль играет вязкость раствора, она должна быть не более 10 мПа·с.

Дополнительно состав влияет на наличие в плёнке примесей. Атмосфера в свою очередь тоже оказывает ключевое воздействие на состав итогового вещества.

В большинстве случаев спрей-пиролиз происходит в атмосфере кислорода, но существуют модификации с вакуумом или инертными газами.

Температура нагревателя, определяет процесс образования плёнки и зависит от используемого исходного раствора. При слишком низкой температуре может не произойти химическая реакция разложения аэрозоля. При пограничных значениях температуры можно замедлить реакцию, чтобы повлиять на текстуру плёнки.

Размер капель влияет на текстуру плёнки. Чем меньше размер капель, тем более равномерная получается поверхность плёнки, но при слишком маленьком размере, капли могут испариться и превратиться в порошок, не достигнув поверхности нагревателя.

Если состав исходного раствора и температуру нагревателя можно контролировать напрямую, то размер капель аэрозоля является вторичным параметром, зависящим от расстояния, которое пролетает аэрозоль до подложки, от температуры нагревателя, от состава раствора и от метода получения аэрозоля (рисунок 1.9).

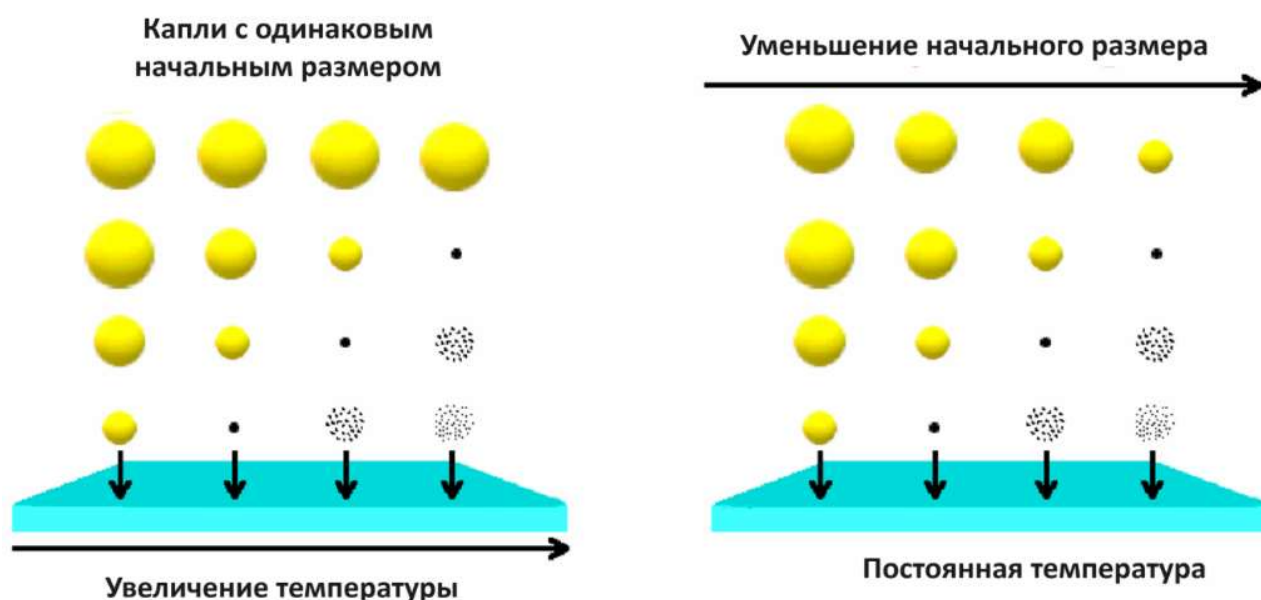


Рисунок 1.9 – Изменение размера капель аэрозоля:

а) при увеличении температуры, б) при изменении исходного размера капель

В свою очередь, спрей-пиролиз подразделяется на 3 основные вида: ультразвуковой (УЗ) (ultrasonic spray pyrolysis; USP) спрей-пиролиз, пневматический (ASP) и термический (TSP).

В УЗ спрей-пиролизе (ultrasonic spray pyrolysis; USP) раствор распыляется на капли с помощью ультразвуковых волн, которые чаще всего создаются излучателем Ланжевена. Из-за колебаний ультразвука под поверхностью раствора кинетическая энергия молекул раствора быстро увеличивается. Это заставляет маленькие капли преодолевать поверхностное натяжение и вылетать из раствора. Данный вид спрей-пиролиза может применяться в подвижной и стационарной конфигурации (рисунок 1.10). В стационарной конфигурации чаще всего аэрозоль просто продувается через камеру с горячими подложками и реагирует на их поверхности

УЗ спрей-пиролиз лучше всего подходит для стационарной конфигурации, так как капли аэрозоля формируются не потоком газа носителя, а УЗ излучателем, но он также может использоваться в подвижной конфигурации, при которой распылитель движется над подложками и напыляет аэрозоль под давлением. Для этого используется УЗ сопло.

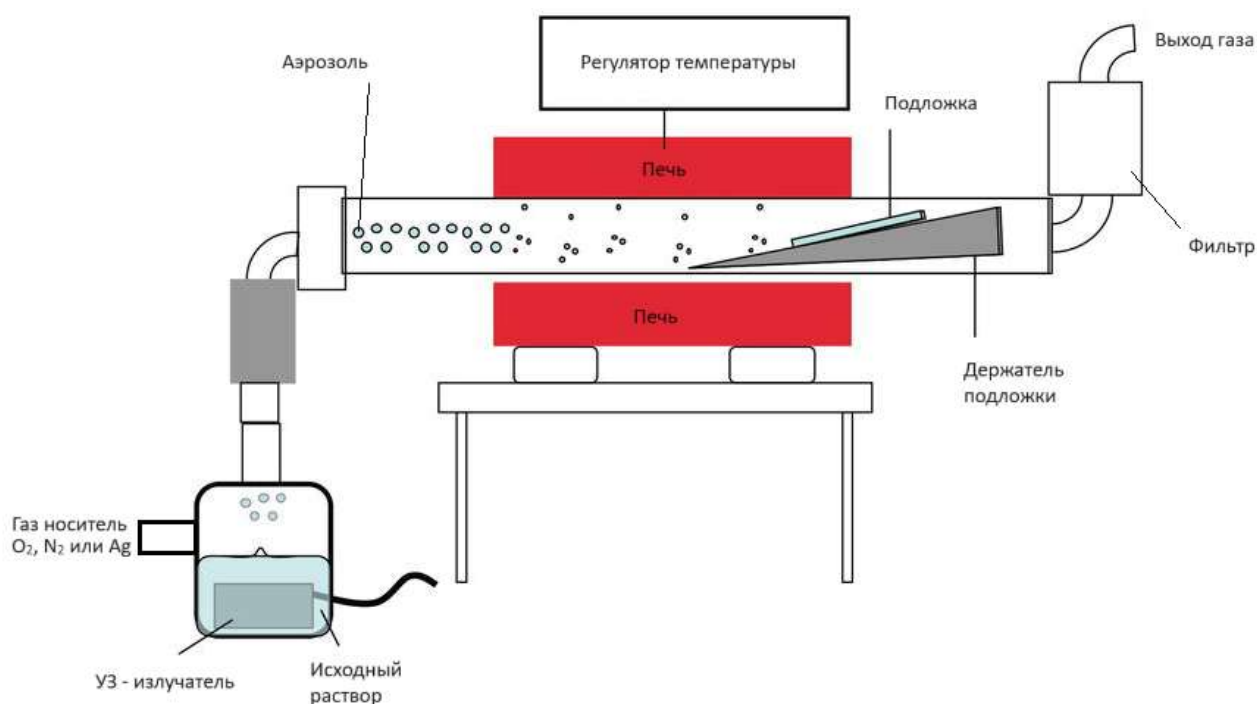


Рисунок 1.10 – Стационарная конфигурация УЗ спрей-пиролиза

Размер капель при УЗ спрей-пиролизе, прямо зависит от концентрации раствора и молярной массы искомого материала, а также имеет обратную зависимость от плотности и молярной массы растворённого вещества, как и от плотности материала, и от частоты УЗ излучателя, соответственно, чем выше частота, тем меньше диаметр частиц аэрозоля [65].

Пневматический спрей-пиролиз распыляет раствор через аэрограф (airbrush spray pyrolysis; ASP). Этот метод аналогичен USP, но вместо ультразвуковых волн для распыления раствора на капли используется газ под давлением. Пневматический аэрограф создаёт капли путем расширения жидкости под давлением. Он имеет высокую скорость распыления капель большого размера (около 50 мкм), но при его использовании сложнее управлять размером капель аэрозоля. Также чаще всего используется подвижная конфигурация (рисунок 1.11), но стационарная тоже возможна.

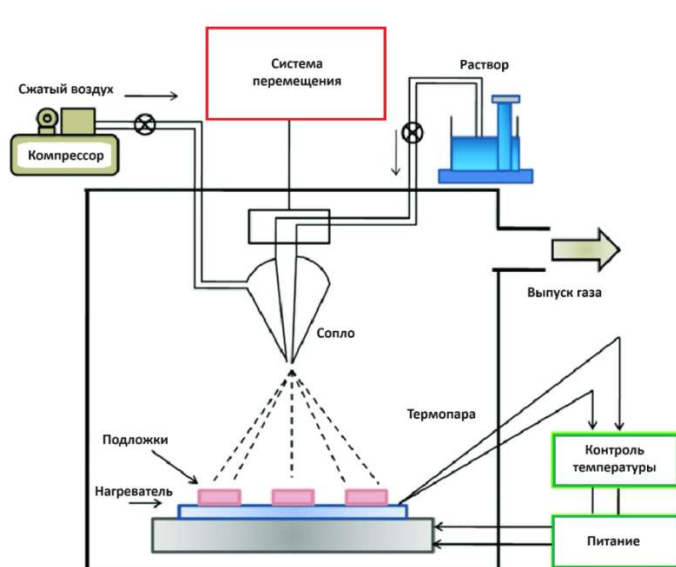


Рисунок 1.11 – Схема установки пневматического спрей-пиролиза

При термическом спрей-пиролизе (thermal spray pyrolysis; TSP; иногда flame assistant spray pyrolysis) раствор распыляется путем впрыскивания его в пламя или плазменную горелку, которая пиролизует капли с образованием твердых частиц. Пламя является главным отличием этого вида спрей-пиролиза от двух

предыдущих, что позволяет отказаться от нагревателя (как в USP и ASP), и напылять более широкий спектр материалов, например металлы. Недостатком этого вида спрей-пиролиза является более сложное устройство распылителя и более высокие температуры процесса.

В методе TSP для напыления металлов прекурсор, содержащий металл, нагревается и распыляется на подложку с помощью пламени, где он образует покрытие. Это покрытие может использоваться для различных целей, например, для защиты от коррозии, износостойкости и в качестве теплового барьера. Например, такие металлы, как титан, алюминий и медь, можно наносить с использованием прекурсоров соответствующих соединений, таких как диоксид титана, оксид алюминия и оксид меди. Размер капель (частиц) аэрозоля для TSP, определяется по формулам (1.2) или (1.3) в зависимости от типа распылителя. Дополнительно в термическом спрей-пиролизе нужно контролировать состав газа для пламени, потому что от него зависит содержание примеси в пленке. Схема TSP показана на рисунке 1.12.

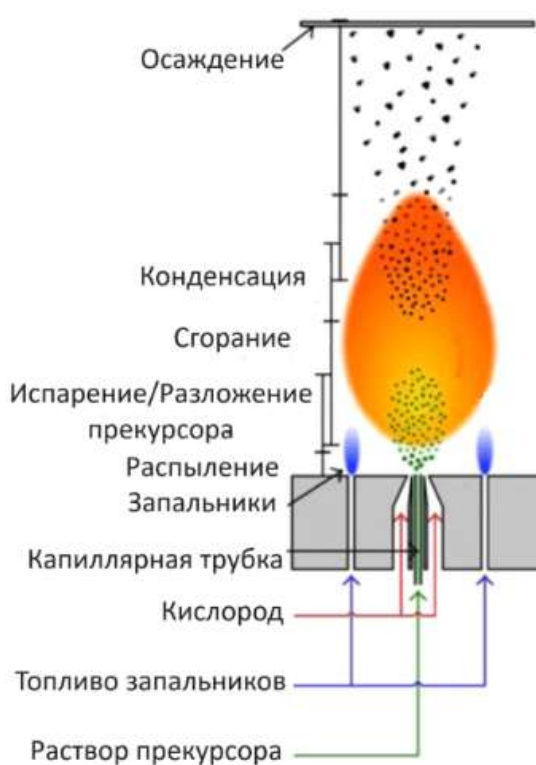


Рисунок 1.12 – Схема термического спрей-пиролиза

1.8 Легирование плёнок ZnO алюминием

1.8.1 Преимущества алюминия как легирующей примеси

Легирование ZnO позволяет модифицировать его электрические, оптические и структурные свойства. Основные легирующие элементы включают алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), азот (N), фосфор (P), а также переходные металлы, такие как медь (Cu) и железо (Fe). Чаще всего легирование увеличивает или уменьшает электрическую проводимость материала, добавляет химические, магнитные, селективные свойства. Азот (N), фосфор (P) и другие элементы используются для получения р-тип проводимости, однако процесс их внедрения сложен и часто сопровождается низкой стабильностью, поэтому изменить тип проводимости ZnO с n-типа на р-тип, так и не удалось.

Алюминий является одним из наиболее популярных легирующих элементов для ZnO, благодаря его высокой эффективности и ряду преимуществ перед другими примесями. Атомы Al, замещая атомы цинка в решетке ZnO, создают дополнительные свободные электроны, что значительно увеличивает n-тип проводимости.

Легирование Al минимально влияет на кристаллическую решетку ZnO, благодаря близким размерам ионов Al^{3+} (0,54 Å) и Zn^{2+} (0,74 Å). ZnO:Al сохраняет высокую оптическую прозрачность в видимом диапазоне, что делает его идеальным для применения в прозрачных проводящих покрытиях. Галлий (Ga) и индий (In) также улучшают проводимость ZnO, ионы этих атомов ещё ближе по радиусу к ионам Zn^{2+} (Ga^{3+} — 0,62 Å, In^{3+} — 0,92 Å), но легирование ими сложнее, чем алюминием и эти вещества менее экологичны.

Легирование переходными металлами, такими как Cu или Fe, может использоваться для создания магнетооптических и спинтронных устройств, но оно ухудшает прозрачность и другие оптические свойства. Таким образом, легирование алюминием остается оптимальным выбором для создания высокоэффективных и стабильных n-тип проводящих слоев ZnO, что делает его важным компонентом в производстве солнечных элементов, дисплеев и сенсорных систем.

1.8.2 Структурные особенности соединений Zn и Al

Особенности поведения Al в решетке ZnO при различных концентрациях могут проиллюстрировать диаграммы состояния. В литературе не встречается диаграммы ZnO-Al, но есть таковые для ZnO-Al₂O₃ и Zn-Al. На рисунке 1.4 представлена диаграмма состояния системы Al₂O₃ – ZnO. Она была рассчитана в работе [66].

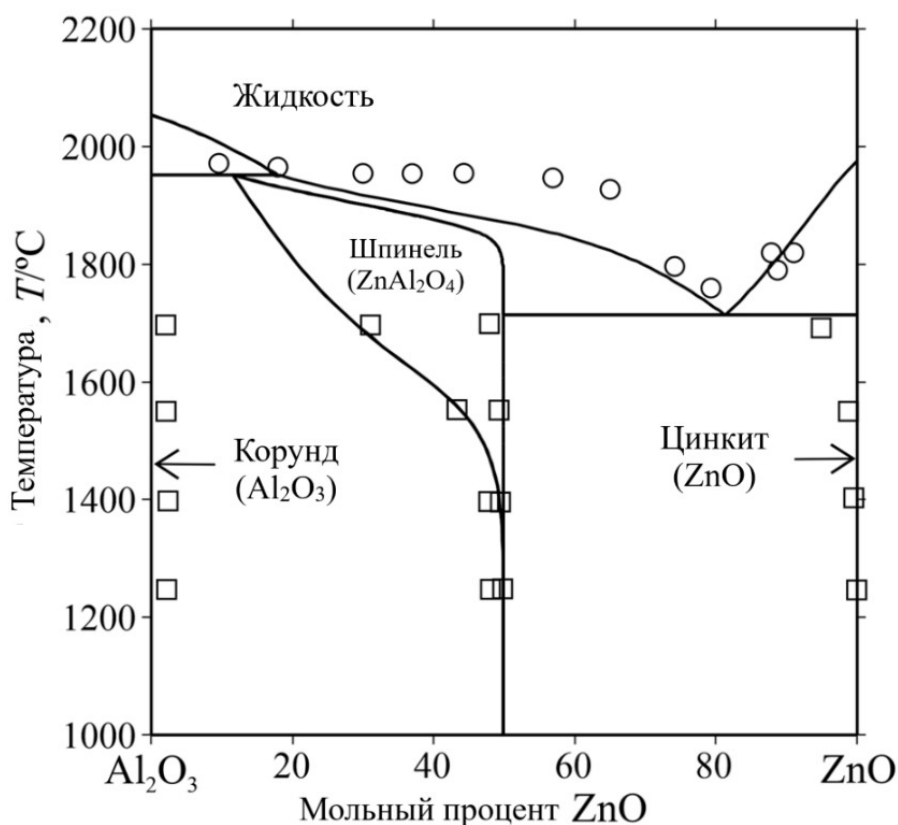


Рисунок 1.13 - Диаграмма состояния Al₂O₃ – ZnO

Результаты расчетов приблизительно воспроизводят экспериментальные данные по границе раздела фаз. Система Al₂O₃ – ZnO состоит из жидкости, корунда (Al₂O₃), шпинели (ZnAl₂O₄) и цинкитовой фазы (ZnO). Согласно диаграмме, максимальная растворимость Al₂O₃ в цинкитовой фазе составляет около 4,7 мол.%, при 1695 °С, которая уменьшается с понижением температуры до менее 0,5 мол.%, в свою очередь, растворимость ZnO в фазе корунда составляет около 2 мол.% при

температурах от 1250 до 1695 °С. Эти данные выглядят сильно заниженными по сравнению с экспериментальными результатами, представленными в литературе, но в целом показывают, что формирование фазы ZnAl_2O_4 или отдельной фазы корунда происходит только при больших Al_2O_3 концентрациях и температурах.

Рассмотрим фазы и пределы растворимости на основе диаграммы состояния сплава Zn-Al, рисунок 1.14 [67].

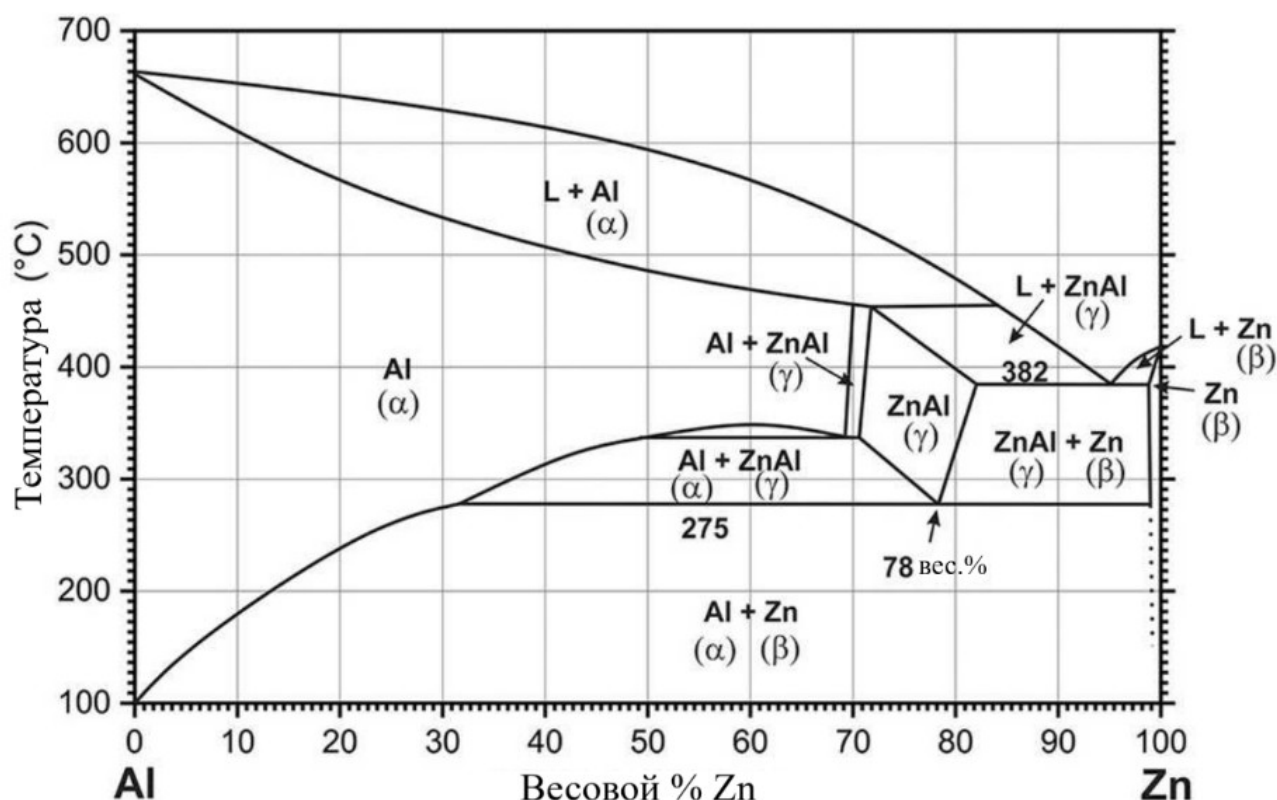


Рисунок 1.14 - Диаграмма состояния Al – Zn

Из диаграммы состояния можно увидеть, что при низких температурах преимущественно формируются равновесные фазы α -Al и β -Zn с довольно низким по содержанию другого компонента и интерметаллических фаз, это происходит из-за низкого порога образования вторичных фаз 0,1 вес.% (0,2 мол.%) для Al в Zn и 6 – 8 вес.% (3 – 4 ат.%) Zn в Al. При температурах выше 275 °С формируется новая фаза γ -ZnAl с ГЦК решеткой, и существует вплоть до 450 °С. В диапазоне весового процента 70 - 76 вес.% (40 – 43 ат.%), эта фаза является доминирующей. При

медленном охлаждении ниже 275 °С материал претерпевает эвтектоидное превращение, при котором из γ -ZnAl образуются α -Al и β -Zn. Для сохранения фазы γ -ZnAl необходимо резкое понижение охлаждения (закалка).

Обе диаграммы состояния показывают малый процент растворимости Al и Al_2O_3 в Zn и ZnO, соответственно. Показана возможность формирования новых фаз ZnAl и ZnAl_2O_4 , но образование их в процессе легирования в диапазоне концентраций 0 - 5 ат.% выглядит маловероятным, как и образование связей Zn-Al-O (без кислородного мостика), более вероятными и энергетически выгодными являются связи Zn-O-Al.

1.8.3 Результаты легирования алюминием ZnO

В литературе описывается легирование алюминием плёнок ZnO в пределах от 0 до 5% с исследованием их свойств. Исследуются оптические, морфологические и электрические свойства. Энергозатратные методы синтеза дают лучший контроль над процессом легирования и показывают более воспроизводимые результаты с наличием минимума удельного сопротивления плёнки в районе 1 - 2 %. Однако физические методы (магнетронное напыление, ионно-лучевое напыление, термовакuumное осаждение, ионная имплантация), имеют более ярко выраженную тенденцию к попаданию примеси алюминия в междоузлия кристаллической решетки ZnO, это связано с физическим смешиванием необходимых для формирования плёнки атомов. Такие методы требуют дополнительного этапа отжига для уменьшения количества алюминия в междоузлиях примеси, особенно если синтез осуществляется при температурах меньше 300 °С. Отжиг способствует перемещению атомов алюминия из междоузлий в узлы кристаллической решетки ZnO, оптимальная температура отжига обычно находится в диапазоне 400 - 800 °С для ZnO. При слишком низкой температуре атомы Al могут не получить достаточной энергии для перемещения, а при слишком высокой — возможно образование вторичных фаз или ухудшение качества пленки.

Например, в работе [68], плёнку ZnO синтезировали ионно-лучевым распылением с изменением концентрации алюминия от 1 до 5 %. Минимум сопротивления пришелся на 1%, при этом сопротивление плёнки составило $4 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Синтез происходил в атмосфере Ar, источником цинка были мишени сухого прессования, а алюминия полоски корунда. Сразу после синтеза пленки были частично кристаллизованы, с увеличенными параметрами гексагональной кристаллической решетки a (3,305 Å) и c (5,251 Å), что свидетельствует о попадании алюминия в междоузлия. Увеличение содержания Al с 1 до 5 ат.% привело к уменьшению размера кристаллитов (с 21,3 до 8,5 нм) и снижению шероховатости поверхности (с 16,5 до 6,6 нм).

В работе [69], легированные алюминием плёнки ZnO, были синтезированы методом импульсного лазерного осаждения (PLD) на стеклянных подложках при 350 °C и давлении кислорода 2,67 Па. Мишень для осаждения готовилась прессованием смеси Al_2O_3 и ZnO с последующим отжигом при 1200 °C. Введение Al^{3+} в решётку ZnO привело к уменьшению сопротивления до $\sim 10^{-3}$ Ом·см при 2% Al. Оптические исследования показали высокую прозрачность ($> 80\%$) в видимом диапазоне, а также снижение шероховатости поверхности и размера кристаллитов (до 15 нм).

DC магнетронное напыление [70] использовалось для синтеза плёнок ZnO с широким диапазоном содержания Al (0 – 50 ат.%), в атмосфере смеси газов Ar – O_2 при 400°C. Наименьшее удельное сопротивление пришлось на 4 ат.% Al и составило 10^{-4} Ом·см. Высокая прозрачность: $> 90\%$ в видимой области с увеличением размера зерен (до 140 нм при 4 ат.% Al). Предел растворимости Al в ZnO был 20 – 30 ат.%, что выше термодинамического предела 2 – 3 ат.% из-за влияния методики. В дальнейшем, происходило образование кластеров Al – Al и Al – O внутри зёрен, что уменьшило концентрацию доноров.

В исследовании [71] изучалось воздействие концентрации донорных примесей III группы (Al, In, Ga) в диапазоне 1 - 5 ат.% на характеристики плёнок ZnO изготовленных ВЧ магнетроном. Результаты показали, что при содержании любой из этих примесей в количестве 1 - 2 ат.% удельное сопротивление снижается

на два порядка по сравнению с нелегированным ZnO, синтезированным аналогичным методом. Наименьшее значение удельного сопротивления ($1,01 \cdot 10^{-3}$ Ом·см) достигнуто после отжига плёнки, легированной 1 ат.% Al. При этом подвижность электронов монотонно снижалась с увеличением содержания Al или Ga. В случае легирования In максимальная подвижности сместился до концентрации 2 ат.%.

В химических методах, к которым относится золь-гель, атомы плёнки проходят цепочку химических реакций, которые уменьшают вероятность нахождения алюминия в кристаллической решетке в свободной форме. Предполагается, что 1 % соответствует пределу растворимости Al в кристаллической решетке ZnO. В этом случае трехвалентные ионы Al^{3+} замещают двухвалентные ионы Zn^{2+} , выступая в роли однозарядных доноров. Если концентрация алюминия превышает 1 %, избыточные атомы Al уже не замещают цинк в узлах решетки, а занимают междоузельные позиции. Это приводит к взаимодействию с донорными кислородными вакансиями, что снижает генерацию свободных носителей заряда, дополнительно атомы алюминия выступают в роли дефектов снижающих подвижность носителей, что наблюдается у большинства авторов, за редким исключением.

Одни из таких исключений является работа [72], в которой, синтез ZnO 1 - 5% Al методом золь-гель значительно улучшает электрические и оптические свойства плёнок. Источником цинка выступал ацетат цинка, а растворителем безводный метанол, в роли лигатуры был хлорит алюминия. Нанесение производилось методом центрифугирования, после чего следовал отжиг 500 °C. Добавление Al монотонно увеличивало проводимость с 8,7 См/см (чистый ZnO) до 18,7 См/см (5% Al). При этом росла ширина запрещённой зоны (3,18 – 3,42 эВ), а прозрачность в видимом диапазоне превысила 80%. Такое влияние легирующей примеси можно объяснить особенностями методики, приведшими к изначально высокой концентрации алюминия в междоузлиях и постепенном встраивании его в узлы решетки по мере увеличения концентрации Al до 5%.

Минимум сопротивления также может сместиться по другим причинам, в работе. В исследовании [73] плёнки ZnO, легированные алюминием, были синтезированы методом атомно-слоевого осаждения при температуре 200°C с использованием триметиалюминия и диэтилцинка в качестве прекурсоров. При этом несколько слоёв ZnO циклично сменялись одним слоем Al для легирования, что привело к тому, что минимум сопротивления пришелся на 5%, за счёт дефектов и неравномерности концентрации алюминия.

Также на эффект от легирования может повлиять загрязнение нежелательными примесями. Эта проблема стоит особенно остро для жидкостных и химических методов синтеза ZnO, за счёт прекурсоров с различным составом, которые служат источником нежелательных примесей (азот, углерод). Например, в золь-геле после этапа нанесения геля следует этап сушки, задача которого удалить все органические соединения и примеси, и образовать плотную плёнку. Несмотря на это какой-то процент всё-таки остается в объёме плёнки. Азот, как нежелательная примесь, замещает кислород, компенсирует донорные свойства Al, снижая эффективность легирования. Углерод может образовывать вторичные фазы или дефекты, которые препятствуют равномерному распределению Al в решетке.

В статье [74] плёнки ZnO были синтезированы методом золь-гель с легированием алюминием от 1 до 5 ат.%. В качестве прекурсоров использовались ацетат цинка и нитрат алюминия, нанесение осуществлялось центрифугированием, а термическая обработка включала отжиг при 500°C. Исследования показали, что увеличение концентрации Al приводит к ухудшению кристалличности плёнок и снижению оптической прозрачности с 85% до 70%. В отличие от ожидаемого улучшения проводимости, удельное сопротивление плёнок возросло с 0,295 до 0,384 Ом·см при увеличении содержания Al с 1% до 5%. Это объясняется неэффективным замещением Zn^{2+} на Al^{3+} , образованием дефектов и захватом носителей заряда на границах зёрен. При этом подвижность носителей увеличилась из-за снижения их концентрации. Такие особенности легирования вызывают различия в свойствах плёнки, синтезированных химическими и физическими методами при одинаковых концентрациях алюминия.

Выводы к главе 1

Обоснована актуальность создания нейроморфных устройств, в частности разработки мемристоров с фотодиодным селектором (МФС). Определены перспективы этого класса устройств. Рассмотрены преимущества металлооксидных полупроводников, а также обоснован выбор оксида цинка (ZnO) в качестве основы для фотодиодного селектора. Описаны особенности электрической проводимости ZnO, преимущества и механизмы легирования алюминием в сравнении с другими легирующими примесями. Проведен обзор основных методов синтеза плёнок ZnO:Al. Большинство современных методов получения тонкоплёночных покрытий на основе оксида цинка отличаются высокой энергозатратностью и требуют сложного, дорогостоящего оборудования. Кроме того, их применение не всегда гарантирует получение плёнок с заданными структурными и функциональными характеристиками. В связи с этим жидкостные методы синтеза (спрей-пиролиз и золь-гель) представляются наиболее перспективными благодаря простоте аппаратного оформления и возможности получения покрытий с контролируемыми свойствами. Существует значимый интерес к легированию оксида цинка алюминием, позволяющее создавать прозрачные проводящие покрытия, пригодные для применения в МФС. Однако, несмотря на обширные исследования, в литературе есть пласт противоречивых экспериментальных данных, поскольку недостаточно освещено влияние условий синтеза на состав, структуру и свойства как чистого, так и легированного алюминием ZnO. Практически отсутствуют работы по автоматизации процесса получения пленок ZnO:Al методами спрей-пиролиз и золь-гель. Исходя из вышеизложенного, целью работы стала разработка лабораторного регламента технологического процесса получения высокопроводящих и оптически прозрачных плёнок ZnO:Al для применения в мемристорах с фотодиодным селектором.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ПЛЁНОК ZnO:Al

В главе 2 описана разработка автоматизированного оборудования синтеза плёнок ZnO. Для золь-гель метода описана установка погружения DipMax8, а для спрей-пиролиза - автоматизированная установка УСП-3. Описаны сами методы и методики.

2.1 Синтез плёнок золь-гель методом

2.1.1 Оборудование для получения плёнок по золь-гель методу

Для синтеза плёнок золь-гель методом использовалась автоматизированная установка собственной разработки DipMax8 (рисунок 2.1) [75]. Максимальная скорость вытягивания до 17 мм/с. Точность перемещения по направляющей 130 нм.

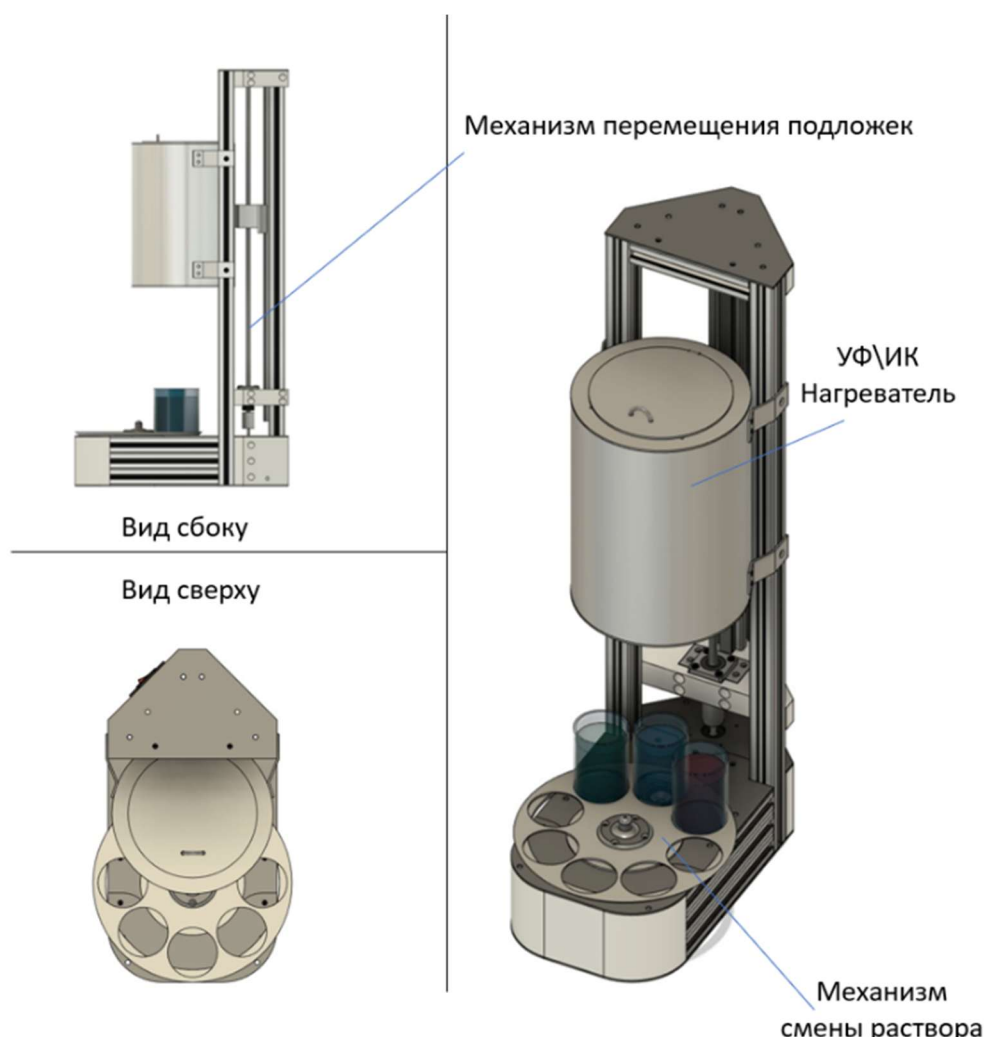


Рисунок 2.1 - Автоматизированная установка DipMax8

Управление установкой погружения осуществляется платой собственной разработки на базе микроконтроллера STM32, электрическая схема приведена на рисунке 2.2.

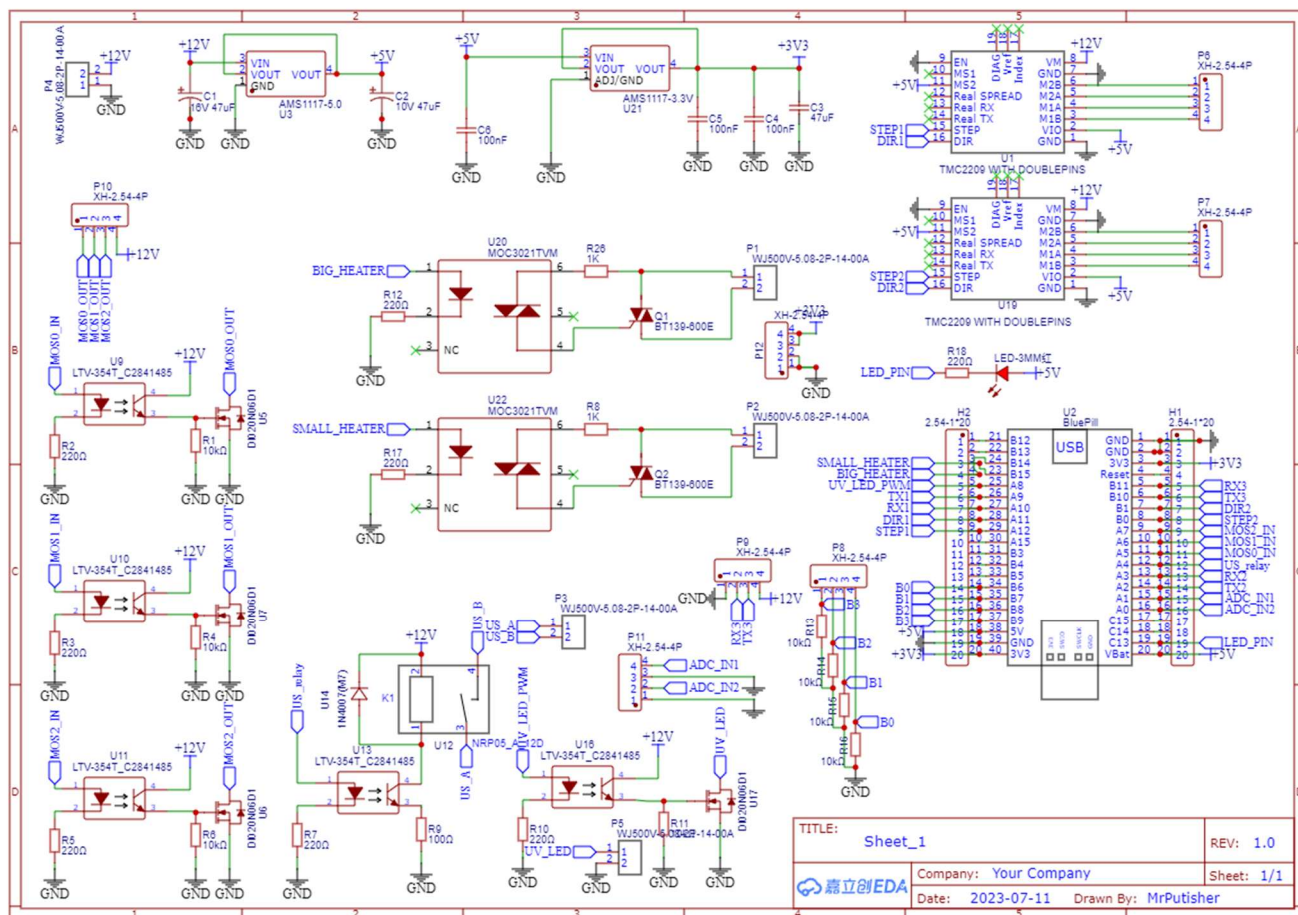


Рисунок 2.2 - Электрическая схема установки погружения

Установка оснащена гибридным УФ/ИК модулем, позволяющим производить отжиг плёнок совместно или отдельно от УФ излучения. Встроенная ультразвуковая обработка раствора, нагрев и перемешивание раствора увеличивает производительность установки. Равномерность скорости вытягивания и погружения реализована при помощи шагового двигателя и шариково-винтовой передачи (ШВП).

Мощность нагревателя установки составляет 2400 Вт. Максимальная температура, заложенная в конструкцию нагревателя и установки, это 350 °С. ПИД (пропорциональная интегральная дифференциальная) регуляция осуществляется

микроконтроллером, с её помощью удаётся регулировать температуру нагревателя с точностью в 1%. Механизм смены раствора находится в основании установки погружения, для большинства практических применений установки достаточно 8 тар с раствором. Основной частью механизма смены раствора является диск и шаговый двигатель. Диск имеет диаметр 200 мм и толщину 6 мм. Установка была разработана в рамках гранта по программе «Студенческий стартап».

2.1.2 Описание синтеза плёнок ZnO:Al золь-гель методом

Синтез плёнки ZnO:Al осуществлялся последовательно двумя методами (золь-гель методом и спрей-пиролизом) на отечественном оборудовании собственной разработки. Золь-гель метод выбран в качестве первого метода синтеза из-за высокого качества синтезируемых плёнок и возможности наносить плёнку на поверхность сложной формы. Спрей-пиролиз выбран вторым методом, так как он позволяет получить толстую плёнку ZnO:Al быстрее чем при золь-гель методе.

Для синтеза пленки оксида цинка с помощью золь-гель метода был приготовлен раствор (золь). Раствор готовили при комнатной температуре из следующих компонентов: цинк уксуснокислый двухводный ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$) (0,1 М), абсолютированный (безводный) 99.7% изопропиловый спирт ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (100 мл) и диэтиламин (ДЭА) ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) (0,1 М) в качестве стабилизатора. Соотношение Zn:ДЭА в растворе составляло 1:1. Все реактивы класса ЧДА. Изначально уксуснокислый цинк был растворен в изопропиловом спирте, с помощью магнитной мешалки до приобретения раствором равномерно белого цвета. Далее добавлялся диэтиламин, после которого раствор стал полностью прозрачным. Использование диэтиламина вместо диэтанолamina является авторской методикой. Преимущества диэтиламина заключаются в лучшей его растворимости в изопропиловом спирте и реакционной способности, чем диэтанолamin. Кроме того, диэтиламин обладает более сильными щелочными 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. Дополнительно, замедление созревания способствует образованию связей $\text{Zn} - \text{O} - \text{Al}$, что уменьшает количество Al в междоузлиях решетки ZnO . Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин и настаивали в течение 24 ч при комнатной температуре до превращения раствора в гель. Для изготовления плёнок, легированных алюминием, дополнительно вводилась лигатура на основе нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) и добавлялась в раствор до этапа созревания. Схема приготовления золь-гель раствора показана на рисунке 2.3.

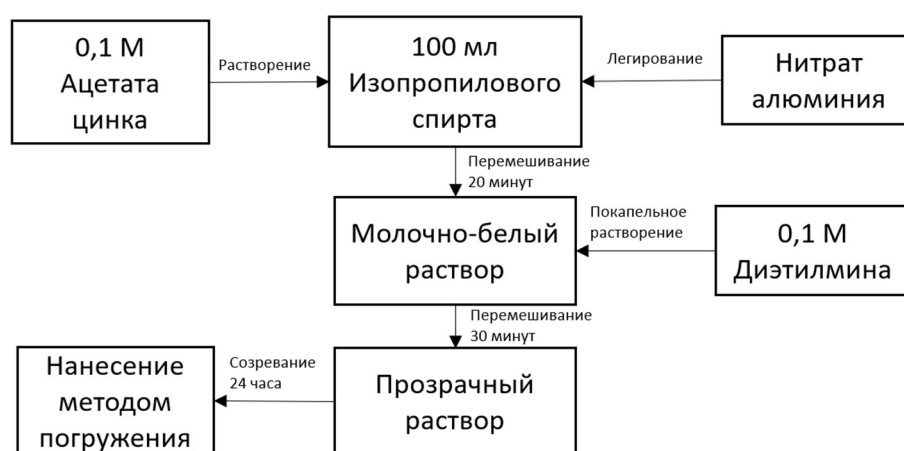


Рисунок 2.3 - Схема синтеза плёнки ZnO золь-гель методом

Нанесения пленки ZnO осуществляли методом погружения (вытягивания) из раствора геля. Пленку наносили на автоматизированной установке погружения DipMax8. При закреплении подложек в держателе установки использовалась полиуретановая плёнка для фиксации подложки. В качестве подложки использовали стекло толщиной 1 мм и площадью $26 \times 72 \text{ мм}^2$. На этапе нанесения пленки ZnO , подложку вытягивали из раствора (геля) со скоростью 1 мм/с. После нанесения пленки каждый слой сушили при температуре 120°C в течение 5 мин. [76]. Затем пленку охлаждали при комнатной температуре в течение 3 мин и наносили следующий слой, толщина одного слоя при вышеописанных параметрах равняется 20 нм за один проход. Фотография синтезированной плёнки при облучении УФ излучением (в видимом диапазоне плёнка прозрачная) показана на рисунке 2.4

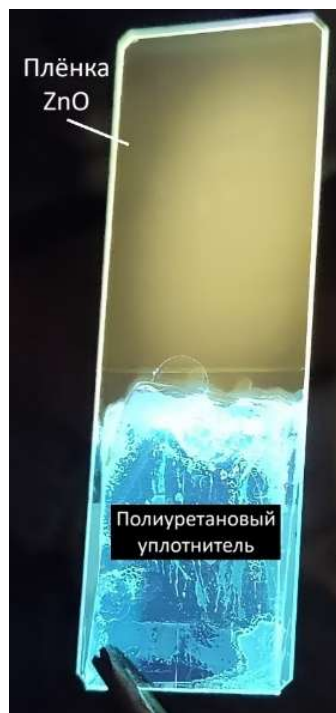


Рисунок 2.4 - Фотография синтезированной плёнки ZnO:Al

Несмотря на высокое качество покрытия, нанесение плёнки золь-гель методом происходит слишком медленно. В связи с чем, было принято решение использовать золь-гель только на начальном этапе для создания активного слоя. Для последующего быстрого увеличения толщины плёнки свыше 1 мкм, спрей-пиролиз представляется наиболее подходящим методом.

2.2 Синтез плёнок методом спрей-пиролиза

2.2.1 Оборудование для синтеза плёнок спрей-пиролизом

Для спрей-пиролиза также использовалась автоматизированная установка спрей-пиролиза УСП-3 (рисунок 2.5) [77]. Установка спрей-пиролиза (УСП-3), служит для напыления металлооксидных плёнок, толщиной от 10 нм. Особенность установки заключается в устройстве аэрографа, с помощью которого осуществляется создание аэрозоля. Установка имеет возможность напыления сразу нескольких материалов (до 3), что открывает широкие возможности для создания новых полупроводниковых приборов. Особенностью установки является высокая

скорость перемещения каретки аэрографа до 2000 мм/с, для повышения производительности установки. Максимальная температура нагревателя 500 °С.



Рисунок 2.5 - Автоматизированная установка спрей-пиролиза УСП-3

За основу электрической части установки взят микроконтроллер STM32 (Blue Pill), для него была разработана плата, на которой размещены драйверы шаговых двигателей (TMC2209), системы управления периферией, драйверы безколлекторных двигателей на основе микроконтроллера ms51fb9ae, которые имеют навесной монтаж.

Также на плате присутствуют 6 сдвиговых регистров разного типа, вторичные преобразователи напряжения, в качестве первичного используется импульсный на 12 В 600 Вт, симисторный регулятор температуры нагревателя, реле управления компрессором или вытяжкой. Схема платы показана на рисунке 2.6.

Размеры установки 500 x 500 x 500 мм³. Мощность потребления установки составляет 2500 Вт. Установка была разработана в рамках гранта по программе «Студенческий стартап».

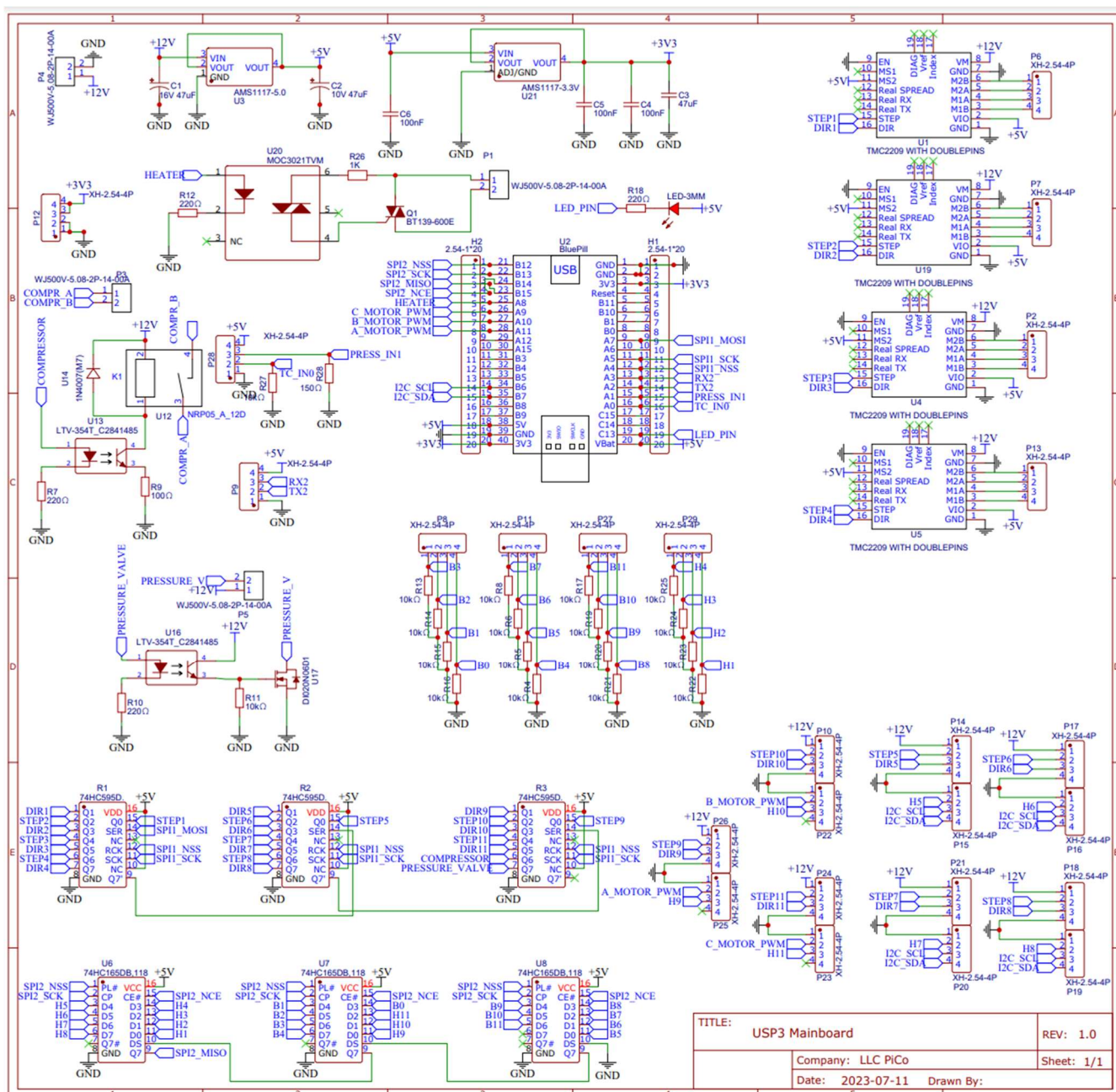


Рисунок 2.6 – Схема платы USP3_mainboard

2.2.2 Расчет оптимальных технологических параметров процесса спрей-пиролиза

Помимо химического состава прекурсоров и температуры синтеза, к параметрам от которых зависят свойства изготавливаемых пневматическим спрей-пиролизом плёнок относятся: расстояние от распылителя до подложки, диаметр сопла аэрозоля, давление, создающее аэрозоль. Эти параметры влияют прежде всего на форму пучка аэрозоля, размер капель и время, за которое капли достигнут

подложки, что в свою очередь влияет на их размер. Размер капель аэрозоля влияет на шероховатость синтезируемой плёнки и на её отражающую способность. Можно уверенно заявить, что чем меньше расстояние от распылителя до подложки, тем больше размер капель, тем больше шероховатость [78]. Однако, чем меньше расстояние между распылителем и подложкой, тем меньше диаметр пучка аэрозоля, что может негативно сказаться на равномерности плёнки при напылении на подложку большой площади. Нужно учитывать, что при слишком больших расстояниях капли могут испариться и стать твёрдыми частицами, которые без отсутствия растворителя не смогут диссоциировать и образовать плёнку. Таким образом для пневматического спрей-пиролиза возникает противоречие между размером капель и равномерностью пучка. Это противоречие не актуально для стационарной конфигурации спрей-пиролиза, так как там капли аэрозоля летят пучком одинаковой плотности по всему рабочему объёму, но у этого метода есть свои минусы, разобранные в первой главе диссертации.

Иногда в конфигурациях, использующих сопло его перемещают параллельно подложке по осям $X - Y$, для того чтобы покрыть большую площадь. Можно точно сказать, что при увеличении скорости пропорционально уменьшится плотность потока частиц аэрозоля, большая скорость делает процесс более производительным, и позволяет аэрозолю достигать поверхности подложки в разных её участках с меньшей разницей по времени. Однако однозначное влияние скорости перемещения сопла на свойства синтезируемой плёнки является неизученным вопросом. Среди возможных причин малого интереса к этой проблеме: слишком большая разница в используемом оборудовании, незначительности и невоспроизводимости возникающих эффектов. На этом фоне более важным параметром выглядит высота сопла над подложкой, так как она непосредственно влияет на размер капель аэрозоля.

Зависимость размера капель (D_{32}) от типа жидкости, скорости потока и диаметра сопла для пневматического спрей-пиролиза можно оценить с помощью следующего уравнения (2.1):

$$D_{32} = C \left(\frac{\sigma_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} v^2} \right)^{0.5} (A)^{-B}, \quad (2.1)$$

где D_{32} — средний диаметр Заутера; C, B — константы, зависящие от условий распыления; $\sigma_{\text{ж}}$ — поверхностное натяжение жидкости; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости; v — скорость потока газа; A — соотношение газа к жидкости.

Это уравнение известно как уравнение среднего диаметра Заутера [79, 80], но для его применения необходимо предварительно определить соотношения газа и жидкости (A).

При давлении компрессора в 3 бара воздух начинает сжиматься в зоне формирования аэрозоля, учитывая площадь воздушного отверстия ($0,35 \text{ мм}^2$), что делает его скорость равной $v = 188 \text{ м/с}$. При этом, такой скорости газ достигает только в очень малой области, при выходе из сопла газ вместе с аэрозолем быстро замедляется, и уже последующая скорость не превышает 4 м/с , что подтверждает симуляция на рисунке 2.7.

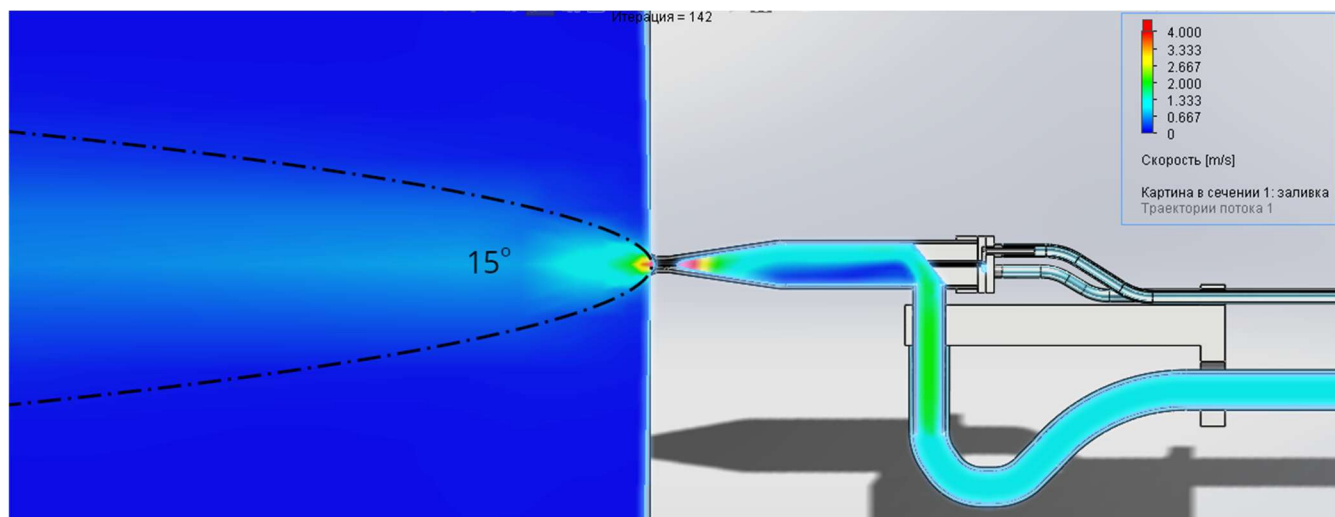


Рисунок 2.7 – Симуляция работы сопла установки спрей-пиролиза

Симуляция произведена в программном пакете SolidWorks при давлении 3 бар. Угол пучка аэрозоля при этом составляет 15° . Средняя скорость движения аэрозоля $v_{\text{ср}} = 1,63 \text{ м/с}$. Зная скорость газа при формировании аэрозоля, определим его соотношение газа и жидкости (2.1):

$$A = \frac{\rho_{\Gamma} Q_{\Gamma}}{\rho_{\text{ж}} Q_{\text{ж}}}, \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{ж}} = 786 \text{ кг/м}^3$ – плотность изопропилового спирта, $\rho_{\Gamma} = 1,225 \text{ кг/м}^3$ – плотность воздуха, $Q_{\text{ж}} = 0,3 \text{ мл/с}$ – расход изопропилового спирта, $Q_{\Gamma} = 24,2 \text{ мл/с}$ – расход газа, (исходя из геометрии сопла и скорости газа).

Произведя несложные вычисления, рассчитываем соотношение газа к жидкости $A = 0,125$. Возвращаясь к (2.1), примем $C \approx 0,7$ и $B \approx 0,5$, а поверхностное натяжение изопропилового спирта $\sigma_{\text{ж}} = 0,0216 \text{ Н/м}$. Имея все вводные данные можно рассчитать средний диаметр частиц $D_{32} = 55 \text{ мкм}$.

Зная средний диаметр капель аэрозоля, можно рассчитать время испарения этих капель. Расчёт скорости испарения $\left(\frac{dm}{dt}\right)$ движущейся капли — это сложная инженерная задача, но существуют модели, обеспечивающие высокую точность расчёта и требующие минимального количества входных данных. Например, модель, основанная на массопереносе использующая числа Шервуда (Sh), Шмидта (Sc) и Рейнольдса (Re). Эти числа – это безразмерные параметры, которые широко используются в задачах массо- и теплопереноса, а также в гидродинамике. Они помогают описать и предсказать поведение системы, связывая физические свойства жидкости или газа с процессами переноса [81].

$$\frac{dm}{dt} = -2 \cdot \pi \cdot \rho_{\Gamma} \cdot D \cdot r_{\text{к}} \cdot Sh \cdot \ln(1 + B_M), \quad (2.2)$$

где $D = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии паров жидкости в газе; $r_{\text{к}} = D_{32}/2 = 15 \text{ мкм}$ – радиус капли; $B_M \approx 0,003$ – коэффициент массопереноса. Sh – число Шервуда; Нам известны все параметры кроме числа Шервуда, его можно рассчитать из эмпирической зависимости (2.3):

$$Sh = 2 + 0,552 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}, \quad (2.3)$$

где в Sc – число Шмидта (2.4); Re – число Рейнольдса (2.5).

$$Sc = \frac{\mu_r}{\rho_r D}, \quad (2.4)$$

где $\mu_r = 1,85 \cdot 10^{-6}$ Па·с – динамическая вязкость воздуха.

$$Re = \frac{2\rho_r v_{cp} r_k}{\mu_r}. \quad (2.5)$$

Число Шмидта (Sc) и Рейнольдса (Re) равны 0,625 и 5,73, соответственно. Расчёт числа Шервуда (Sh) дает значение 3,13. Подставив все значения в формулу (2.2) можно вычислить скорость испарения капли $\left(\frac{dm}{dt}\right) = 4,79 \cdot 10^{-11}$ кг/с. Учитывая, что средний диаметр капли аэрозоля 55 мкм, зная плотность изопропилового спирта, несложно рассчитать её массу $m_k = 6,8 \cdot 10^{-11}$ кг. Такая капля испарится за 1,4 с. Пройдя расстояние 2,32 м. В установке УСП-3 максимально возможная высота сопла над подложкой 350 мм, именно она и будет оптимальной для синтеза плёнок ZnO. Это примерно шестая часть от максимального расстояния, которое может пройти капля аэрозоля, соответственно по достижению нагревателя масса капли будет составлять $1,1 \cdot 10^{-11}$ кг, а диаметр будет в районе 30 мкм. Таким образом 350 мм можно считать применимым и оптимальным.

2.2.3 Описание синтеза плёнок ZnO:Al методом спрей-пиролиза

Для спрей-пиролиза исследовались несколько методик. Были исследованы методики на основе водного раствора ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$). Объем раствора составил 200 мл. Концентрация соли в растворе 0,25 М. Растворы перемешивались в течение 30 минут. Нитрат алюминия использовался как источник алюминия. Перемешивание совершалось при комнатной температуре на магнитной мешалке.

После приготовления и заправки рабочего раствора в бак установки спрей-пиролиза следует этап нанесения раствора через сопло. Давление составило 3 бар.

Напылялось различное количество слоёв (20, 40, 100, 200, 260) с перерывом по 10 секунд каждые 10 циклов нанесения для восстановления температуры нагревателя. Температура нагревателя составила 150 - 400 °С. Расстояние от распылителя до подложки составило 350 мм. В качестве подложки использовалось стекло. Общая схема синтеза плёнки показана на рисунке 2.8.

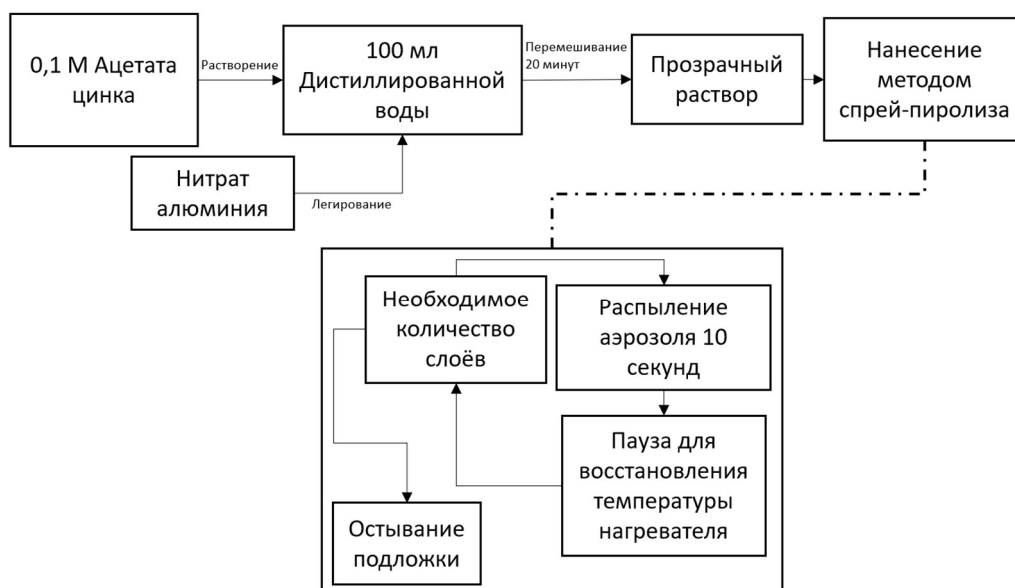


Рисунок 2.8 - Схема синтеза плёнки ZnO спрей-пиролизом

Дополнительно исследовалась методика, в которой исходный раствор для спрей-пиролиза аналогичен тому, что использовался для золь-гель метода. В дальнейшем данный раствор будет называться СПЗГ (спрей-пиролиз из золь-геля). СПЗГ раствор заправлялся в бак автоматизированной установки спрей-пиролиза УСП-3 без дополнительных приготовлений.

При напылении плёнки спрей-пиролизом на подложки большой площади важно учитывать не только равномерность распыления аэрозоля, но и равномерность температуры подложки. Равномерность нагрева подложек контролировалось тепловизором InfiRay P2. Отклонение по температуре для 4 стеклянных подложек составило не более 5%. Подложки с нанесённой плёнкой ZnO на нагревателе при 400 °С, сфотографированные через тепловизор, показаны на рисунке 2.9

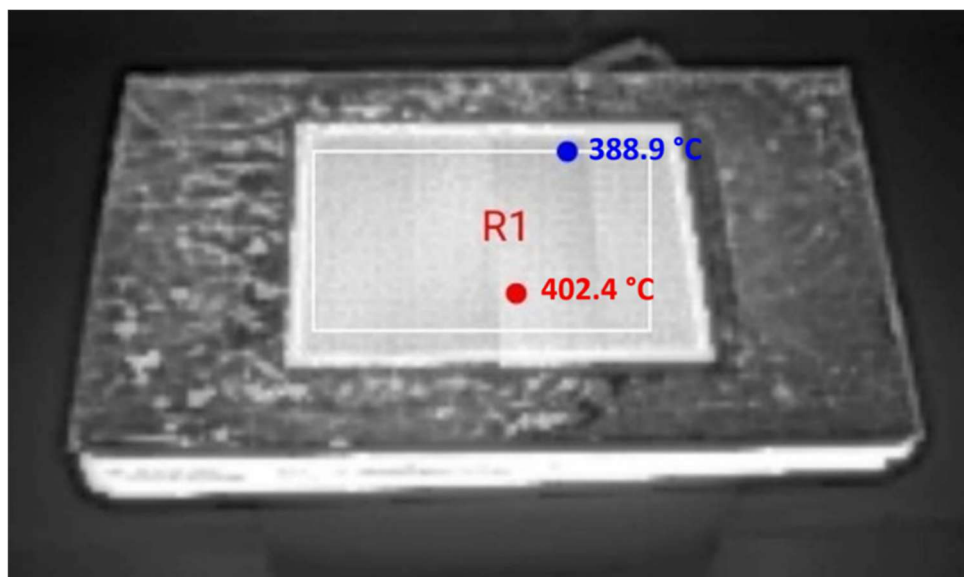


Рисунок 2.9 – Фотография подложек с плёнками ZnO через тепловизор

Методика СПЗГ имеет потенциал преодолеть медленную скорость роста плёнки при золь-гель-методе, при сохранении высокого качества плёнки и низкотемпературности синтеза, однако возможность нарастить толщину плёнки классическим спрей-пиролизом тоже должна быть изучена.

Выводы к главе 2

В главе 2 описано оборудование и синтез плёнок методами: золь-гель и спрей-пиролиз. Некоторые методики применялись на основе разных прекурсоров. Все описанные методики разработаны самостоятельно.

Оборудование для золь-гель метода было разработано в рамках гранта по программе «Студенческий стартап». Установка DipMax8 позволила производить эксперименты быстро и с хорошей воспроизводимостью параметров.

Предложена конструкция автоматизированной установки спрей-пиролиза, оборудованной 3-х сопельным распылителем аэрозоля, имеющей высокую скорость перемещения (2 м/с), что обеспечивает возможность одновременного осаждения нескольких материалов с высокой производительностью. Оборудование для спрей-пиролиза (УСП-3) было в рамках гранта от программы «Студенческий стартап» и позволило быстро, с высокой воспроизводимостью провести описанные эксперименты.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO:Al, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЖИДКОСТНЫМИ МЕТОДАМИ

В главе 3 показано влияние Al на свойства золь-гель плёнок ZnO, объяснен механизм легирования. Разобраны 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.

3.1 Влияние примеси Al на электрические свойства плёнок ZnO, полученных методом золь-гель

Нелегированные пленки ZnO синтезированные золь-гель методом применительно к использованию в фотоселекторных мемристорных матрицах обладают слишком большим удельным сопротивлением. Для повышения электрической проводимости разрабатываемых пленок оптимальным является их легирование алюминием, но для примеси неизвестно оптимальное значение концентрации и влияние на прозрачность плёнок. В связи с чем, проведено исследование влияние примеси Al на оптические и электрические свойства плёнок ZnO синтезированных золь-гель методом. Результаты приведены на рисунке 3.1.

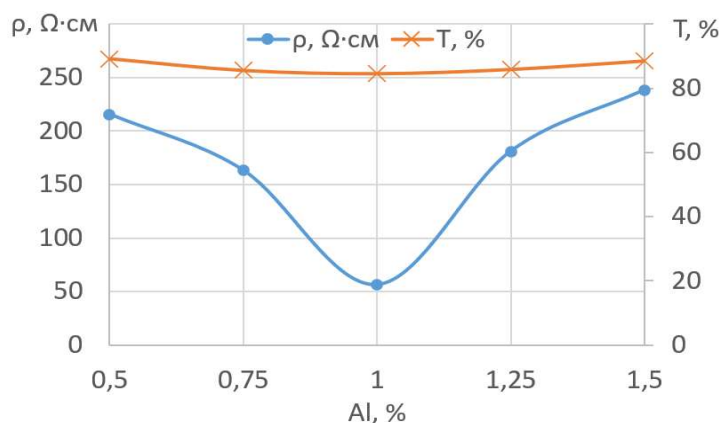


Рисунок 3.1 – Зависимости сопротивления (ρ , $\Omega \cdot \text{см}$) и прозрачности (T , %) золь-гель плёнки ZnO от концентрации Al

Установлено, что примесь Al практически не влияет на прозрачность плёнки ZnO, но влияет на её сопротивление. Минимум сопротивления плёнки ZnO приходится на 1% Al. Сопротивление легированной плёнки уменьшилось более чем в 5 раз. Это происходит за счёт замещения II валентного Zn на III валентный Al, энергия связи цинка с кислородом 350 кДж/моль, а у алюминия с кислородом 1600 кДж/моль, это делает связь с алюминием более выгодной. Для доказательства этой гипотезы было проведено исследование влияния отжига при температурах 373 – 573 К на сопротивление нелегированной и легированной алюминием (1 ат.%) плёнки ZnO (рисунок 3.2). Начальный отжиг при 373 К в течение 3 часов, необходим, чтобы предотвратить изменение удельного сопротивления плёнки от процессов, связанных с рекристаллизацией плёнки. Последующие этапы отжига проводились в течение 1 часа.

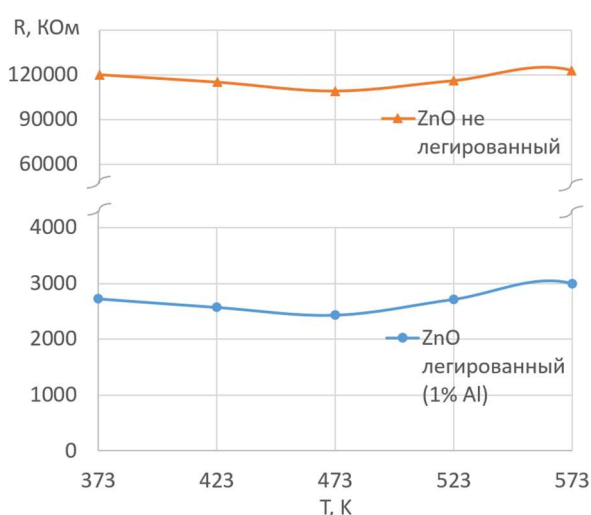


Рисунок 3.2 - Влияние температуры отжига длительностью 1 час на сопротивление нелегированной и легированной плёнок ZnO

Установлено отсутствие влияния последующего отжига в диапазоне температур 373 – 573 К на сопротивление золь-гель плёнок, что является доказательством механизма легирования с замещением ионов Zn^{2+} ионами Al^{3+} . В случае значительного изменения сопротивления плёнки от температуры отжига это показало бы наличие атомов Al в междоузлиях плёнки, которые встраиваются в узлы плёнки в процессе отжига, чего не наблюдается в рамках опыта. На рисунке

3.3 показан механизм легирования ZnO алюминием через встраивание Al в узлы решетки ZnO.

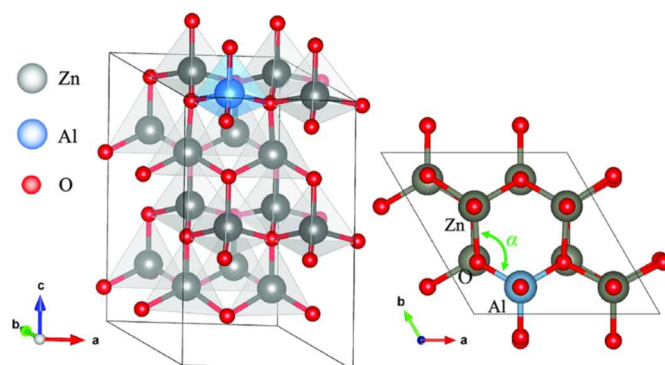


Рисунок 3.3 - Механизм легирования ZnO алюминием

В дальнейшем, с увеличением концентрации Al сопротивление плёнки растёт, так как в районе 1 ат.% у Al существует предел растворимости в ZnO, что приводит к попаданию алюминия в междоузлия решетки ZnO и повышению сопротивления.

Дополнительно проведено исследование зависимости логарифма концентрации носителей заряда от температуры, по результатам которой 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 (рисунок 3.4).

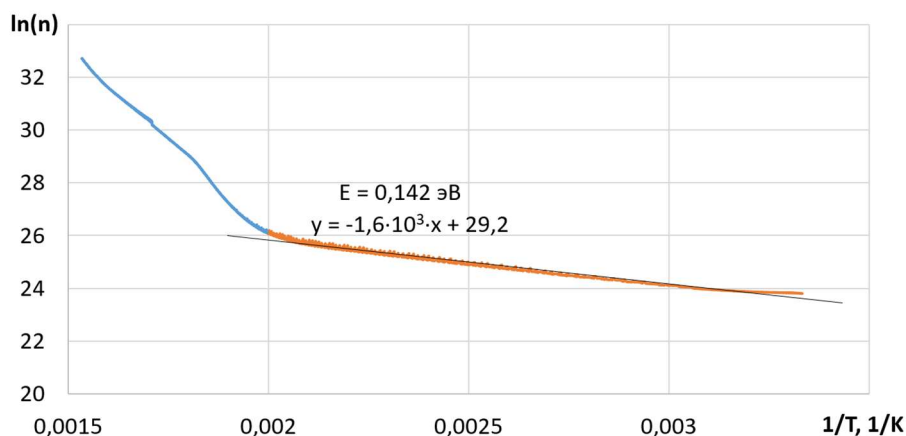


Рисунок 3.4 – Зависимость $\ln(n)$ от $1/T$ для плёнки ZnO

3.2 Зависимость электрических свойств плёнок ZnO:Al, полученных методом золь-гель, от режимов термического отжига

Важным фактором, влияющий на свойства пленки, является температурное воздействие во время или после синтеза. Кристаллическая структура и характеристики связи оксида цинка играют важную роль в его способности кристаллизоваться даже при относительно низких температурах, например, при температуре 100 °C (373 K). Низкотемпературный синтез позволяет получить пленку с малым размером кристаллитов, что улучшает качество границы в гетероструктурах на основе ZnO. Также низкотемпературный синтез сам по себе имеет преимущество, так как можно не беспокоиться о влиянии температуры на нижестоящие слои. Но для некоторых применений может потребоваться больший размер кристаллитов, что можно добиться повышением температуры отжига, что в свою очередь может повлиять на нижестоящие слои и внести нежелательные изменения в их свойства. Для определения оптимального времени температурного воздействия была исследована зависимость изменения сопротивления, который был принят за маркер рекристаллизации плёнки, по времени при изотермическом отжиге при температурах 573, 598, 623, 648, 673 K, показанная на рисунке 3.5.

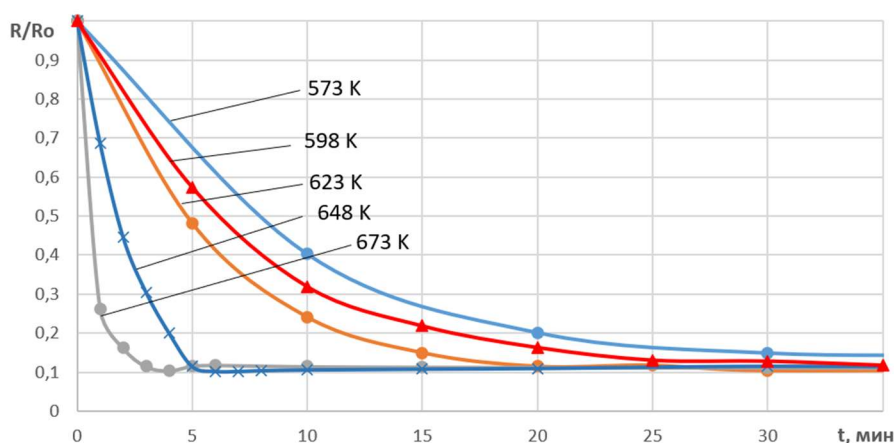


Рисунок 3.5 - Зависимости R/R_0 от времени отжига (t) при различных температурах

Энергию активации рекристаллизации можно рассчитать по зависимости (3.1) [82]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{T \cdot k}\right), \quad (3.1)$$

где Q – энергия активации рекристаллизации (эВ); τ – постоянная времени (с); τ_0 – время необходимое для рекристаллизации в e раз; T – температура отжига (К); k – постоянная Больцмана.

Зависимость логарифма относительного сопротивления от времени изотермического отжига при различных температурах, для определения значений τ по выражению 3.1 показана рисунке 3.6.

По наклону спрямляющихся участков определим значения τ для определённой температуры отжига.

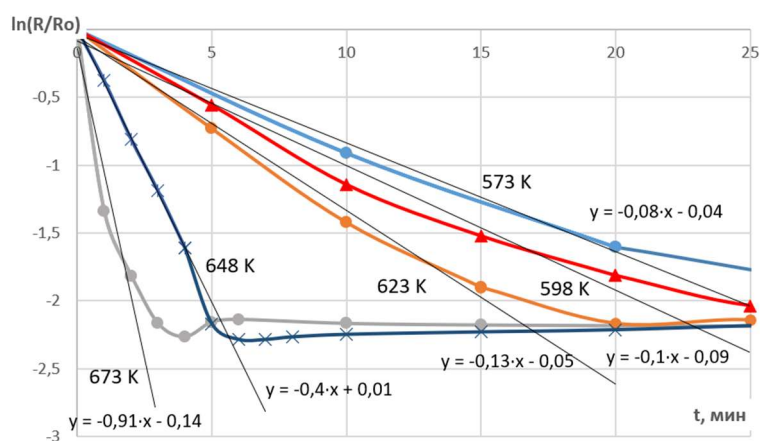


Рисунок 3.6 - Зависимости $\ln(R/R_0)$ от времени отжига (t)

После этого построим зависимость $\ln(\tau/\tau_0)$ от $1/T$ (рисунок 3.7).

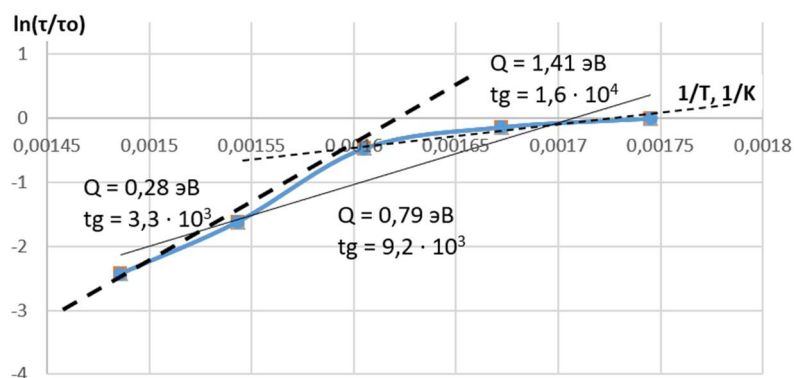


Рисунок 3.7 - Зависимость $\ln(\tau/\tau_0)$ от $1/T$

Из зависимости установлено, что при температурах до 623 К ZnO кристаллизуется за счет нуклеации или увеличения размера кристаллитов. В этом диапазоне энергия рекристаллизации составляет 1,41 эВ. В то время при температуре выше 673 К уже происходит диффузия атомов, и энергия рекристаллизации значительно снижается до 0,28 эВ [83], похожим образом были получены энергии активации рекристаллизации плёнок CuO [84].

3.3 Модели реверсивного роста плёнок ZnO при спрей-пиролизном синтезе

Для плёнок ZnO, синтезированных спрей-пиролизом, была исследована зависимость скорости роста плёнки в зависимости от времени напыления (рисунок 3.8). Замедление скорости роста плёнки обусловлено режимом нанесения плёнки. Плёнка наносилась на подложки длиной 76 мм, поэтому для большей равномерности пучок аэрозоля перемещался вдоль длины подложки.

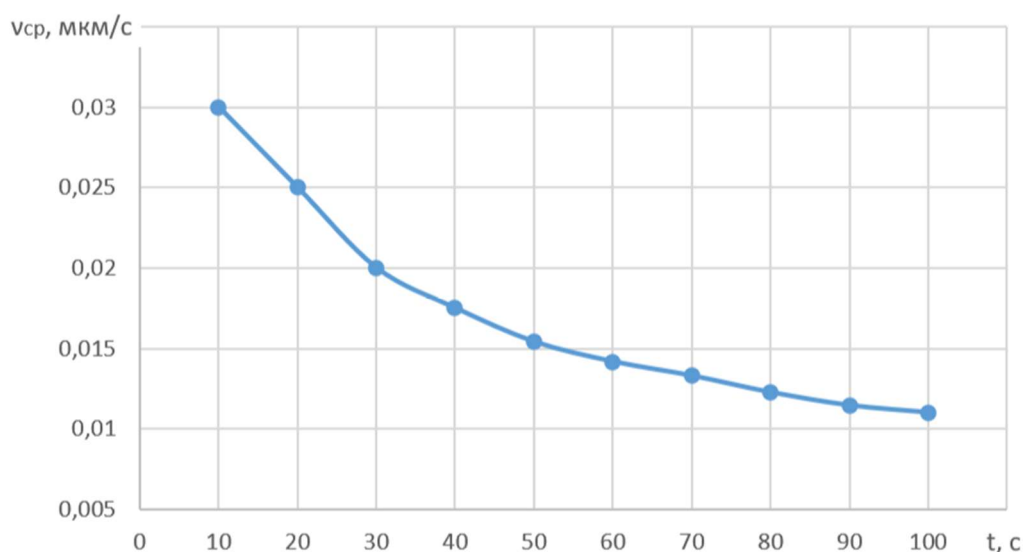
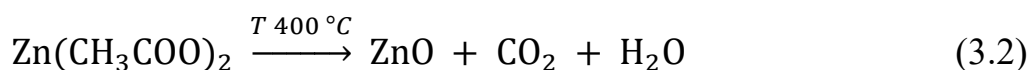


Рисунок 3.8 – Скорость роста плёнки ($v_{ср}$), от времени (t)

Это привело к тому, что процесс нанесения плёнки не был непрерывным. Дополнительно, при нанесении плёнки были перерывы по 10 с., через каждые 10 слоёв, для восстановления температуры нагревателя. Паузы в нанесении плёнки привели к тому, что плёнка стравливалась аэрозолем в начале каждой итерации нанесения. Не все плёнки стравливаются при возобновлении нанесения спрей-

пиролизом, но в случае ZnO, после прерывания напыления на поверхности плёнки остаются часть аэрозоля, которая не прореагировала под действием температуры или прореагировала не до конца.

Основная реакция, происходящая в процессе спрей-пиролиза ZnO, выглядит так:



Как видно из уравнения реакции, происходит разложение ацетата цинка, на оксид цинка, органику и воду. На рисунке 3.9 показан идеальный процесс спрей-пиролиза плёнки ZnO.

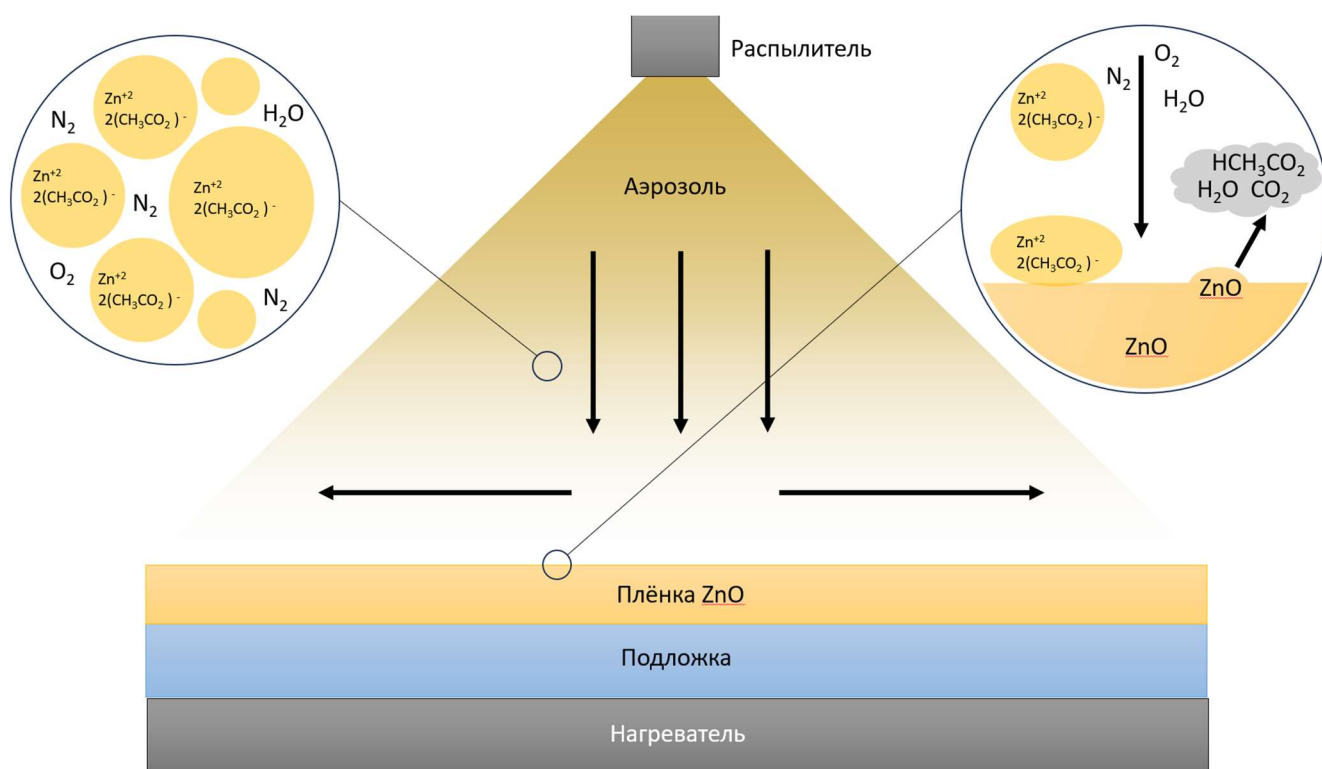


Рисунок 3.9 – Идеальный процесс синтеза плёнки ZnO

Идеальный процесс синтеза плёнки ZnO из водного раствора ацетата цинка подразумевает 100% разложение продуктов реакции на поверхности нагревателя, но на практике не все капли аэрозоля достигают поверхности и соответственно вступают в реакцию, и поэтому реакции протекают не полностью, загрязняя

поверхность плёнки остаточными веществами. Это приводит к постепенному загрязнению поверхности плёнки с каждым новым циклом нанесения и взаимодействию аэрозоля с загрязнениями (рисунок 3.10).

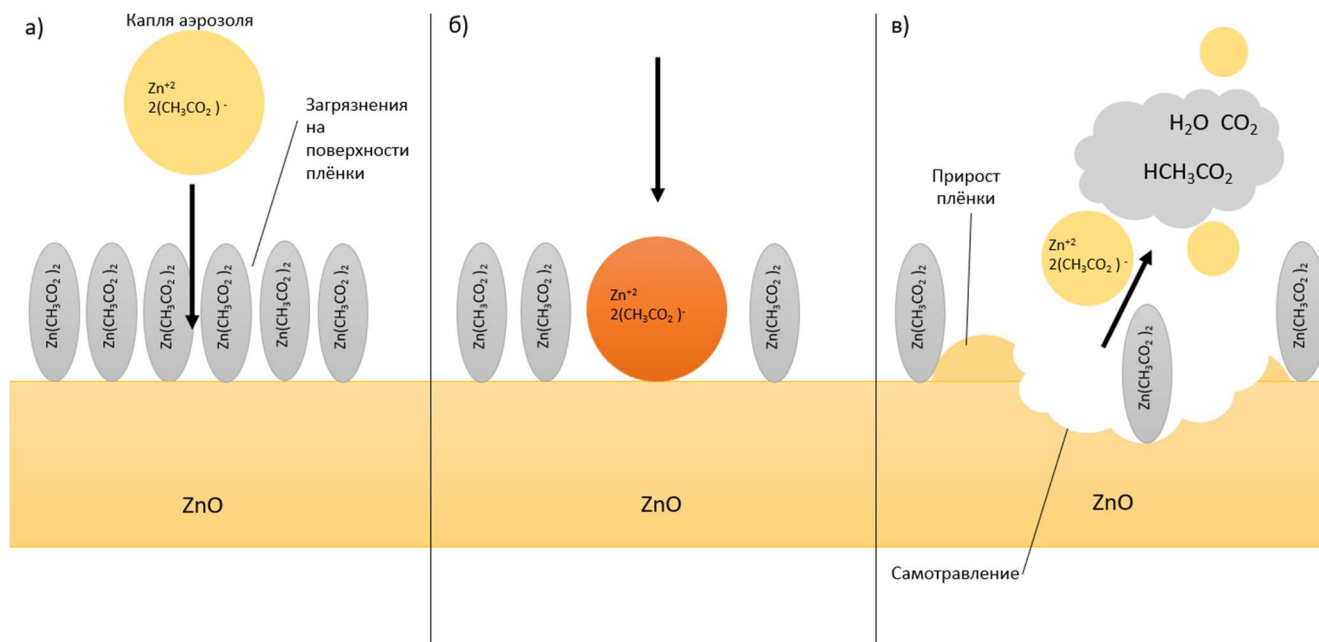


Рисунок 3.10 – Взаимодействие аэрозоля с загрязнениями на поверхности плёнки:

а) движение аэрозоля к подложке, б) взаимодействие аэрозоля с травителями, в) рост плёнки с частичным травлением

По завершению напыления каждого слоя, для восстановления температуры подложки необходимо прервать поток аэрозоля, данное действие замедляет поток капель и газа носителя, которые при попадании на остывшую (под действием аэрозоля) подложку, с некоторой вероятностью, образуют металл-комплексный ион (лиганд), молекулу не испарившейся уксусной кислоты, или иное соединение. При новом этапе напыления (рисунок 3.10 а) эти остаточные вещества взаимодействуют с растворителем из аэрозоля (рисунок 3.10 б) и частично растворяют верхний слой плёнки (рисунок 3.10 в), чему дополнительно способствует развитость и неравномерность поверхности плёнки при синтезе спрей-пиролизом. CH_3COOH выступает в роли комплексообразующего агента, что

подтверждается отсутствием наблюдений эффекта реверсивного роста при синтезе плёнок ZnO из других прекурсоров [85, 86].

Для удаления этих остаточных веществ используют отмывание плёнок дистиллированной водой или дополнительный нагрев до температуры разложения этих веществ, но эти решения сложно реализуемы в реальном процессе синтеза плёнки, поэтому лучшим способом борьбы с травлением плёнки является либо непрерывное напыление, либо учёт травления с контролем толщины в реальном времени. Толщина плёнки от количества слоёв показана сплошной линией на рисунке 3.12. Такие эффекты, связанные с влиянием неразложившихся органических прекурсоров показаны в работе [87]. В других работах показано похожее поведение для других металлооксидных плёнок [88, 89].

Для прогнозирования толщины плёнки (h) в зависимости от режимов нанесения была разработана математическая модель на основе экспоненты. Допустим, скорость роста плёнки в момент времени (t) так (3.3):

$$v = v_0 \cdot \exp(-t \cdot k) + v_p, \quad (3.3)$$

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

Учитывая, что:

$$v = \frac{dh}{dt}, \quad (3.4)$$

то:

$$h = \int_0^t (v_0 \cdot \exp(-t \cdot k) + v_p) dt. \quad (3.5)$$

Для определения коэффициентов уравнения построим логарифмическую зависимость производной ($\frac{dh}{dt}$) от количества слоёв, показанную на рисунке 3.11. Оценка линейной регрессии (R^2) составила 0,734.

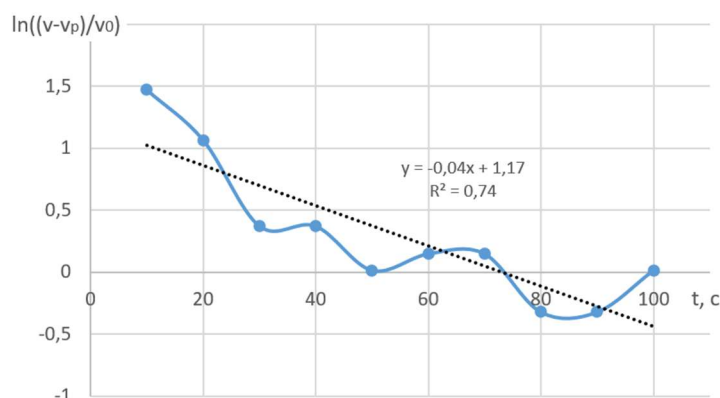


Рисунок 3.11 – Зависимость $\ln(v/v_0)$ от времени напыления (t)

Коэффициент $k = 0,1 \text{ с}^{-1}$, начальная скорость $v_0 = 0,038 \text{ мкм/с}$ и равновесная скорость $v_p = 0,074 \text{ мкм/с}$ рассчитаны по зависимости, показанной на рисунке 3.11. Линейная составляющая образуется, так как значение в скобках уравнения (3.5) не может быть меньше единицы, что имеет физический смысл, так как со временем, устанавливается равновесие между новыми порциями аэрозоля и веществами травителями и замедление скорости роста плёнки прекращается. Зависимость толщины от времени, описываемое экспоненциальной моделью роста пленки (3.6):

$$h = \frac{v_0}{k} (1 - \exp(-t \cdot k)) + v_p \cdot t. \quad (3.6)$$

Итоговая экспоненциальная модель роста плёнки показана на рисунке 3.5. Дополнительно была предложена простая параболическая математическая модель на основе эмпирической формулы (3.7).

$$h = \sqrt{t \cdot k}, \quad (3.7)$$

где t – время суммарного напыления, k коэффициент ($\text{мкм}^2/\text{с}$), в нашем случае равный 9.

Параболическая модель хорошо соответствует экспериментальным данным (рисунок 3.12).

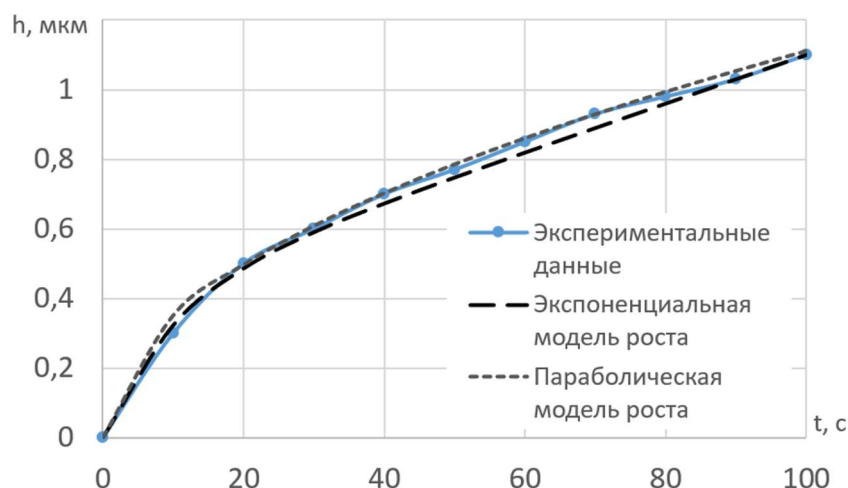


Рисунок 3.12 – Толщина плёнки (h) от времени напыления (t)

Преимущество параболической модели в простоте расчёта и хорошем соответствии с экспериментальными данными для плёнок толщиной менее 1 мкм. Для плёнок с толщинами более 1 мкм необходимо применять экспоненциальную модель роста, так как при достаточной продолжительности процесса скорость роста плёнки перестаёт замедляться и выходит на линейный рост от времени, что не может учесть параболическая модель [90]. Разработанные модели были внедрены в алгоритм работы автоматизированной установки спрей-пиролиза УСП-3 для расчета времени напыления исходя из требуемой толщины.

3.4 Кристаллографические и оптические свойства плёнок ZnO:Al изготовленных различными методами

Ниже рассмотрены результаты исследований фазового состава, структуры, морфологии поверхности и оптических свойств плёнок ZnO:Al синтезированных различными методами. Фазовый состав и структуру пленок проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D2 PHASER. Для исследования использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$), которая генерировала рентгеновское излучение с длиной волны 1,54060 Å.

Для расчета среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), который может быть меньше или равен размеру кристаллитов, использовалась формула Шеррера (3.8).

$$d = K \lambda \beta \cos \theta, \quad (3.8)$$

где d — средний размер ОКР; K — безразмерный коэффициент формы частиц, в нашем случае принятый за 0,89; λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единица 2θ).

На рисунке 3.13 приведены рентгеновские дифрактограммы плёнок ZnO:Al, синтезированных золь-гель методом, спрей-пиролизом и СПЗГ.

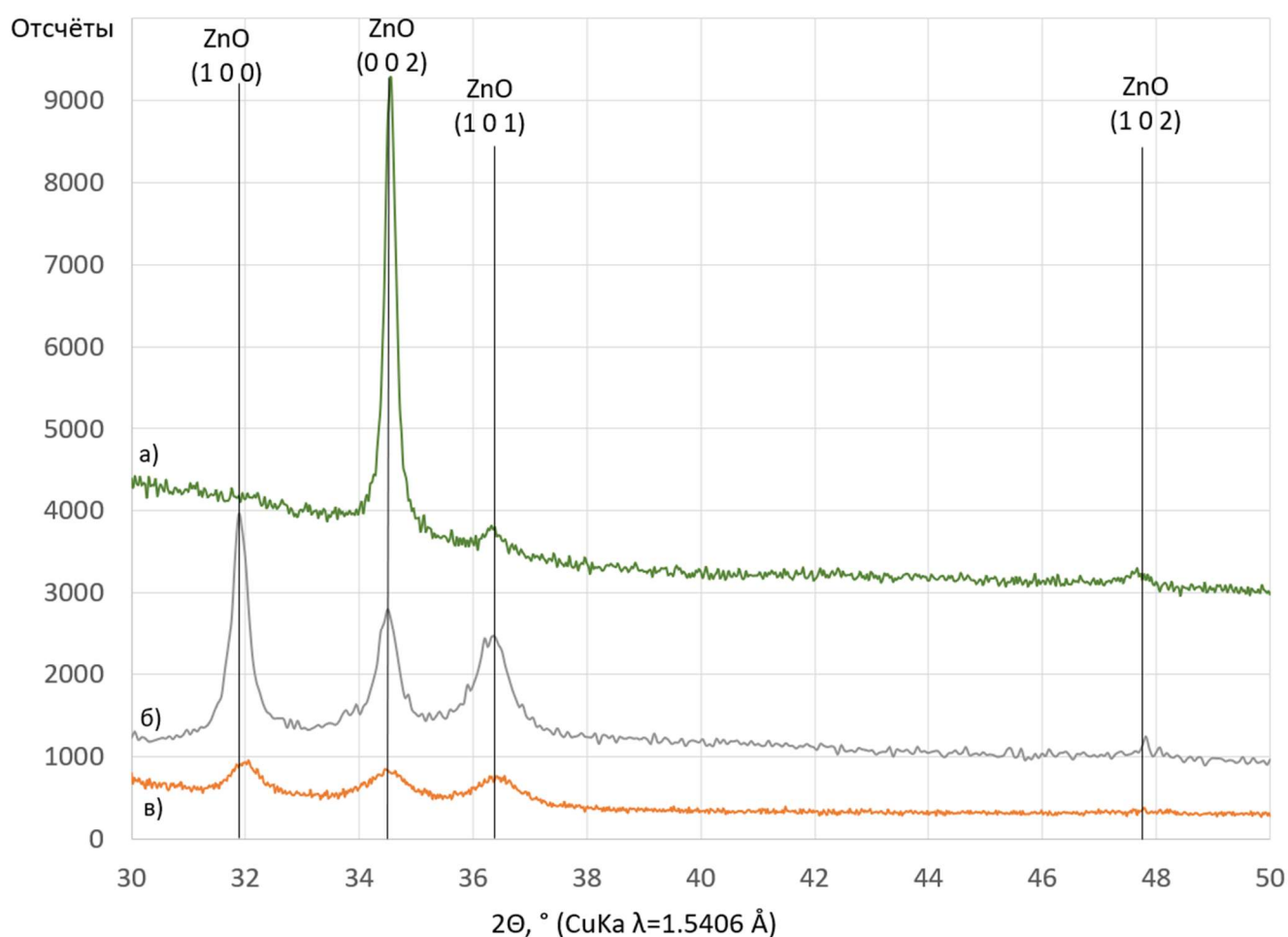


Рисунок 3.13 - Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO:1% Al, полученных различными методами: а) спрей-пиролиз; б) СПЗГ; в) золь-гель

Как видно из рисунка 3.13, для всех методов синтеза на дифрактограммах присутствуют только отражения, соответствующие фазе ZnO. Никаких других фаз согласно диаграммам состояний, приведенных в главе 1 обнаружено не было.

Несмотря на то, что все пленки были кристаллическими, структуры их отличалась. Для пленок, синтезированных методом спрей-пиролиза на рентгенограмме, присутствует отражение $(0\ 0\ 2)$ относительно высокой интенсивности, что свидетельствует о наличии преимущественной текстуры с осью зоны $\langle 0001 \rangle$. Формирование такой структуры способствует более высокая температура на подложке, необходимая для реакции термического разложения аэрозоля. Средний размер ОКР при этом составил 11 нм. Дифрактограмма пленки, полученной методом золь-гель похожа на дифрактограмму пленки, полученной методом СПЗГ. Для этих образцов наблюдается снижение относительной интенсивности отражений $(0\ 0\ 2)$, появление дифракционных пиков других ориентаций ($(1\ 0\ 0)$, $(1\ 0\ 1)$) и перераспределение интенсивности между ними. Но для плёнок, изготовленных золь-гель методом, все пики имеют одинаковую интенсивность, и происходит их уширение. Это свидетельствует, о том, что структура таких пленок мелкодисперсная. Средние размеры ОКР составили 6 и 8 нм, для золь-геля и СПЗГ, соответственно. Уменьшение дисперсности пленок при синтезе методом золь-геля связано с более низкой температурой синтеза. Объяснить частичную кристаллизацию ZnO при низких температурах можно следующим образом: ZnO имеет кристаллическую структуру вюрцита, которая представляет собой тип гексагональной плотноупакованной структуры из-за прочных связей между атомами цинка и кислорода в решетке [91]. Дополнительно, расположение атомов в кристаллической решетке ZnO обеспечивает эффективную упаковку и связь между атомами цинка и кислорода, что приводит к образованию стабильной кристаллической структуры.

Появление отражений других ориентаций для золь-гель метода, можно объяснить началом формирования зародышевых кластеров ещё на этапе раствора (геля), что происходит с меньшей скоростью, по сравнению с быстрой химической реакцией спрей-пиролиза, давая развиваться различным кристаллографическим ориентациям [92]. Поскольку по набору отражений, плёнка СПЗГ сильно похожа на золь-гель плёнку, можно утверждать, что зародышевые кластеры созревшего

геля имеют более сильное влияние чем термическое воздействие при столкновении аэрозоля с горячей подложкой.

В результате проведение сравнительного анализа дифрактограмм от плёнок ZnO и ZnO:Al, синтезированных золь-гелем методом, установлено различие в параметрах кристаллической решетки. 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 составили $a = 3,21 \text{ \AA}$ и $c = 5,19 \text{ \AA}$, что свидетельствует о встраивании меньшего по диаметру алюминия в узлы решетки ZnO. Данные результаты хорошо согласуются данными, полученными в работе [93].

Для выбранного нами применения пленок ZnO:Al в качестве фотоселекторных мемристорных матрицах важна высокая прозрачность плёнок, поэтому были проведены исследования оптических свойств синтезированных пленок.

На рисунке 3.15 показаны результаты оптических исследований, а именно спектры пропускания в диапазоне от 300 до 1100 нм и расчёт ширины запрещённой зоны из перестроенных спектров поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2$, $(\text{эВ/см})^2$ для различных методов синтеза.

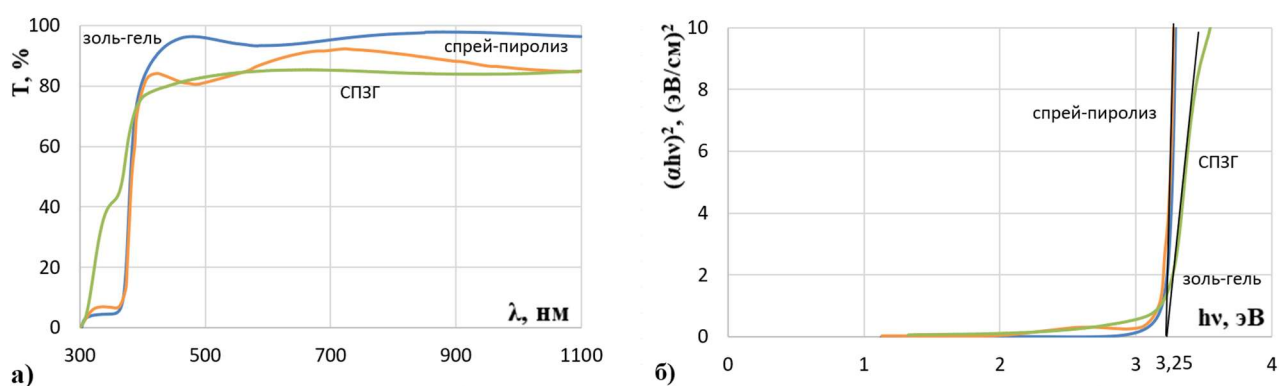


Рисунок 3.15 - Оптические характеристики плёнок ZnO:Al:

а) прозрачность; б) спектры поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2$, $(\text{эВ/см})^2$

Из оптических исследований можно сделать вывод, что плёнки имеют прозрачность 68 - 86%, небольшие различия в прозрачности можно объяснить шероховатостью (матовостью) плёнки, полученной спрей-пиролизом. Ширина

запрещённой зоны ZnO:Al, определённая по спектрам поглощения, составила 3,25 эВ и практически не зависит от способа получения.

Так как неоднородности поверхности могут приводить к рассеянию света и снижению прозрачности, в работе были проведены исследования методом АСМ морфологии поверхности образцов. Было установлено, что прозрачность и ширина запрещенной зоны также не зависят от метода синтеза пленки. Результаты исследований морфологии плёнок ZnO:Al методом АСМ приведены на рисунке 3.14.

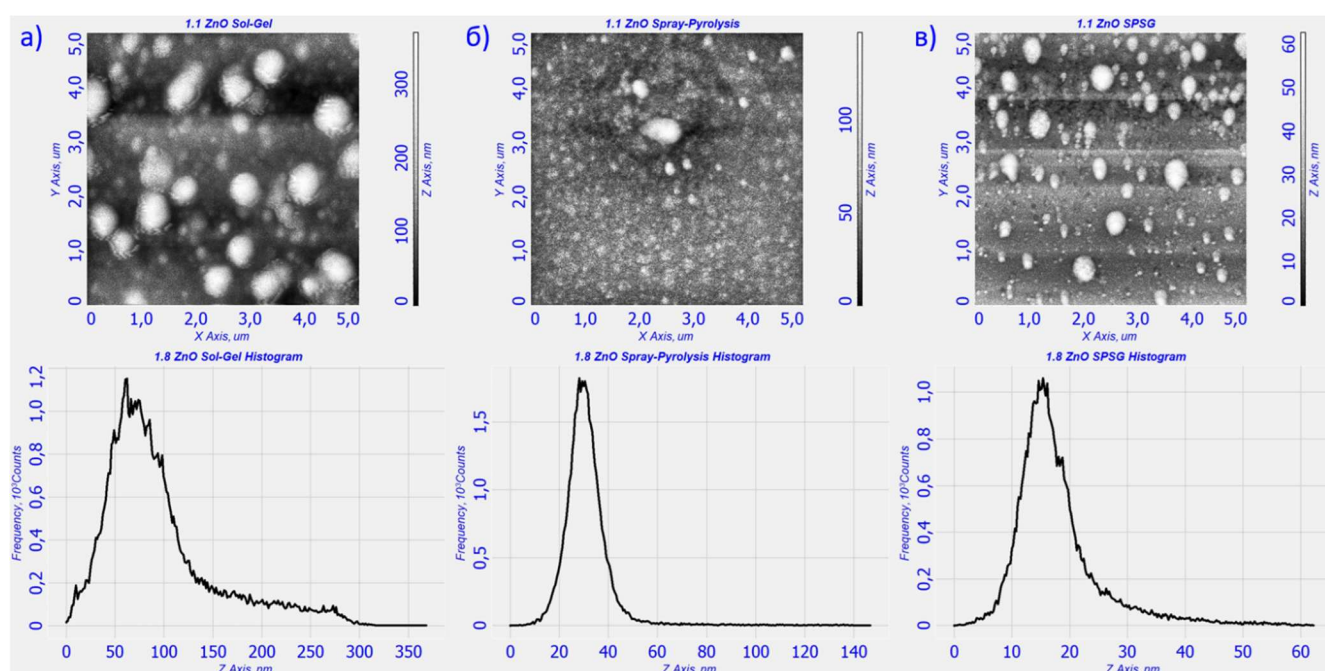


Рисунок 3.14 - АСМ сканы и гистограммы распределения высоты поверхности на площади 5x5 мкм²:

а) золь-гель; б) спрей-пиролиз; в) СПЗГ

Исследование производилось на установке АСМ FemtoScan-001. Установлено, что золь-гель плёнка имеет наибольшую шероховатость 42,6 нм при перепаде высот 369,8 нм. Плёнка, полученная спрей-пиролизом из водного раствора ацетата цинка, имеет среднюю шероховатость 6,4 нм и перепад высоты 147,3 нм, в то время как плёнка СПЗГ имеет шероховатость 5,32 нм, а перепад 62,5 нм, поскольку при использовании ацетата цинка эффект реверсивного роста

проявляется меньше, что приводит к большей шероховатости. Шероховатость рассчитывалась специализированным программным обеспечением установки АСМ. Большая шероховатость золь-гель плёнки по сравнению с полученными спрей-пиролизом, вызвана этапом сушки, во время которого происходит удаление органического растворителя, приводящего к росту и уплотнению зародышевых кластеров объемной сетки геля ZnO.

В таблице 3.1 приведены исследованные свойства синтезированных плёнок ZnO:Al, полученных различными методами.

Таблица 3.1

Свойства синтезированных плёнок ZnO

Способ получения	Ширина запр. зоны ΔE_g , эВ	Удельное сопр. ρ , Ом·см	Опт. проз. T, %	Коэффициент поглощения α , см ⁻¹	Средний размер ОКР d, нм	Средняя шероховатость Ra, нм
Золь-гель	3,25	51	86	3700	6	42,6
Спрей-пиролиз	3,25	855	73	6670	11	3,6
СПЗГ	3,25	2600	68	14200	8	3,1

3.5 Обоснование необходимости двухэтапного синтеза плёнки ZnO:Al

Для нанесения плёнки ZnO:Al поверх слоёв Cu₂O/SnO₂:Sb последовательно использовались методы: золь-гель и спрей-пиролиз. Необходимость использования двух последовательных методов обусловлена тем, что золь-гель это низкотемпературный нечувствительный к не планарности подложки метод, позволяющий синтезировать качественную плёнку. Однако применение этого метода для создания плёнок ZnO:Al толщиной свыше 200 нм технологически невыгодно из-за длительности процесса (4 часа, без учета времени на приготовление золь-гель раствора). Метод спрей-пиролиза позволяет синтезировать толстую плёнку быстро (10 – 20 минут), такая плёнка имеет большее удельное сопротивление по сравнению с синтезированной золь-гель методом, но основным недостатком данного решения является высокая температура процесса (570 К). При такой температуре нижние слои гетероструктуры ZnO:Al/Cu₂O/SnO₂:Sb претерпевают структурные изменения (рост размера зёрен),

и поскольку спрей-пиролиз происходит в воздушной атмосфере, в сочетании, с высокой температурой, это гарантировано приведёт к окислению слоя Cu_2O до CuO , обладающего другой кристаллической решеткой (ромбической, а не кубической), шириной запрещенной зоны (1,2 эВ) и более высоким сопротивлением. Следовательно, в не модифицированном виде спрей-пиролиз - неподходящий метод для нанесения плёнки ZnO:Al в конструкции фотоселектора. Несмотря на то, что при температурах порядка 570 К окисление Cu_2O до CuO происходит преимущественно в приповерхностном слое [94], что для некоторых применений может быть не критично, однако применительно к фотодиоду, в отличие от границы $\text{ZnO:Al/Cu}_2\text{O}$ на границе ZnO:Al/CuO не наблюдается фотоэффекта, необходимого для работы фотодиодного селектора.

Для решения проблемы уменьшения времени синтеза плёнки ZnO:Al и предотвращения окисления нижестоящих слоёв было принято решение защитить слой Cu_2O от окисления путём нанесения пассивирующего слоя золь-гель плёнки ZnO:Al . Похожее решение показано в работе, где плёнка Cu_2O самопассивируется при низкой температуре [95], опять же путём образования на поверхности тонкого защитного слоя CuO , но этот вариант неприемлем для данного применения, как обозначалось ранее. Плёнка ZnO может быть качественным пассивирующим материалом сравнимый с плёнками Al_2O_3 . В работе [96], по синтезу ZnO путём окисления металлического Zn , показано, что при температуре 570 К, в течение 3 часов, Zn окисляется на глубину порядка 30 нм, после чего процесс сильно замедляется. В другой работе [97] в результате исследований окисления плёнок Zn толщиной 2000 Å в течение 1 часа при различных температурах, было установлено что окисление металлической плёнки на всю глубину возможно только при 670 К, поскольку при более низких температурах плёнка пассивируется тонким слоем ZnO . Таким образом, используя плёнку ZnO с толщиной 200 нм можно эффективно защитить от окисления нижний слой Cu_2O для последующего увеличения толщины плёнки ZnO в высокотемпературном спрей-пиролизном процессе.

Вывод к главе 3

В главе 3 представлены результаты исследований электрофизических и оптических свойств синтезированных плёнок ZnO:Al. Установлен эффект возрастания электрической проводимости тонких плёнок ZnO, полученных золь-гель методом и легированных алюминием, с увеличением концентрации Al до 1 % (атомн.), и идентифицировано отсутствие температурной зависимости их проводимости от отжига в температурном диапазоне 298 - 573 К, так же как и уменьшение постоянной решетки ZnO, что подтверждает механизм статистического замещения в решетке оксида двухвалентных ионов Zn^{2+} трехвалентными ионами Al^{3+} ($Al^{3+} \rightarrow Zn^{2+}$), образующимися за счет облегчения возбуждения валентных электронов Al за пределами минимальной зоны проводимости оксидного полупроводника.

Исследованы режимы отжига плёнок ZnO:Al, определены энергии активации рекристаллизации, которые позволят снизить время отжига плёнок ZnO:Al до необходимого.

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

Произведены сравнительные исследования свойств плёнок, синтезированных различными методами. Показано, что золь-гель плёнка ZnO легированная 1% алюминием имеет наименьшее электрическое сопротивление. Плёнки, синтезированные спрей-пиролизом из ацетата цинка, дают сопротивление ниже, чем плёнки СПЗГ, что делает их приоритетными для использования в фотоселекторах на основе ZnO:Al.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ И АПРОБАЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛЁНОК

В этой главе суммируются вышеописанные исследования в лабораторный технологический регламент. Проведена апробация синтезированных плёнок в МФС, описывается роль ZnO:Al в структуре.

4.1 Технологический регламент изготовления плёнок ZnO:Al

Проведенные исследования и накопленный опыт сведены в технологический регламент синтеза прозрачных и низкоомных пленок оксида цинка применительно к мемристорам с фотодиодным селектором. Разработанный лабораторный регламент технологического процесса изготовления металлооксидных плёнок ZnO легированных алюминием, включающий 21 технологическую операцию и необходимые для изготовления промышленных структур, результаты апробации полученных пленок в фотоселекторных мемристорах. Последовательность технологических операций процесса изготовления пленок ZnO:Al применительно к созданию МФС показана на схеме (рисунок 4.1). Технологический регламент состоит из двух блоков операций: подготовительных и основных.

К подготовительным операциям относятся:

- отмывка подложек в дистиллированной воде (5 мксм/см);
- продувка азотом ВЧ (марка 6.0);
- подготовка и созревание золь-геля;
- подготовка раствора спрей-пиролиза;
- контроль свойств и параметров плёнки;
- нанесение защитного покрытия АК-113.

Основными технологическими операциями регламента являются:

- нанесение плёнки погружением из раствора геля;
- напыление плёнки методом спрей-пиролиза;
- отжиг 200 °с 1 час.

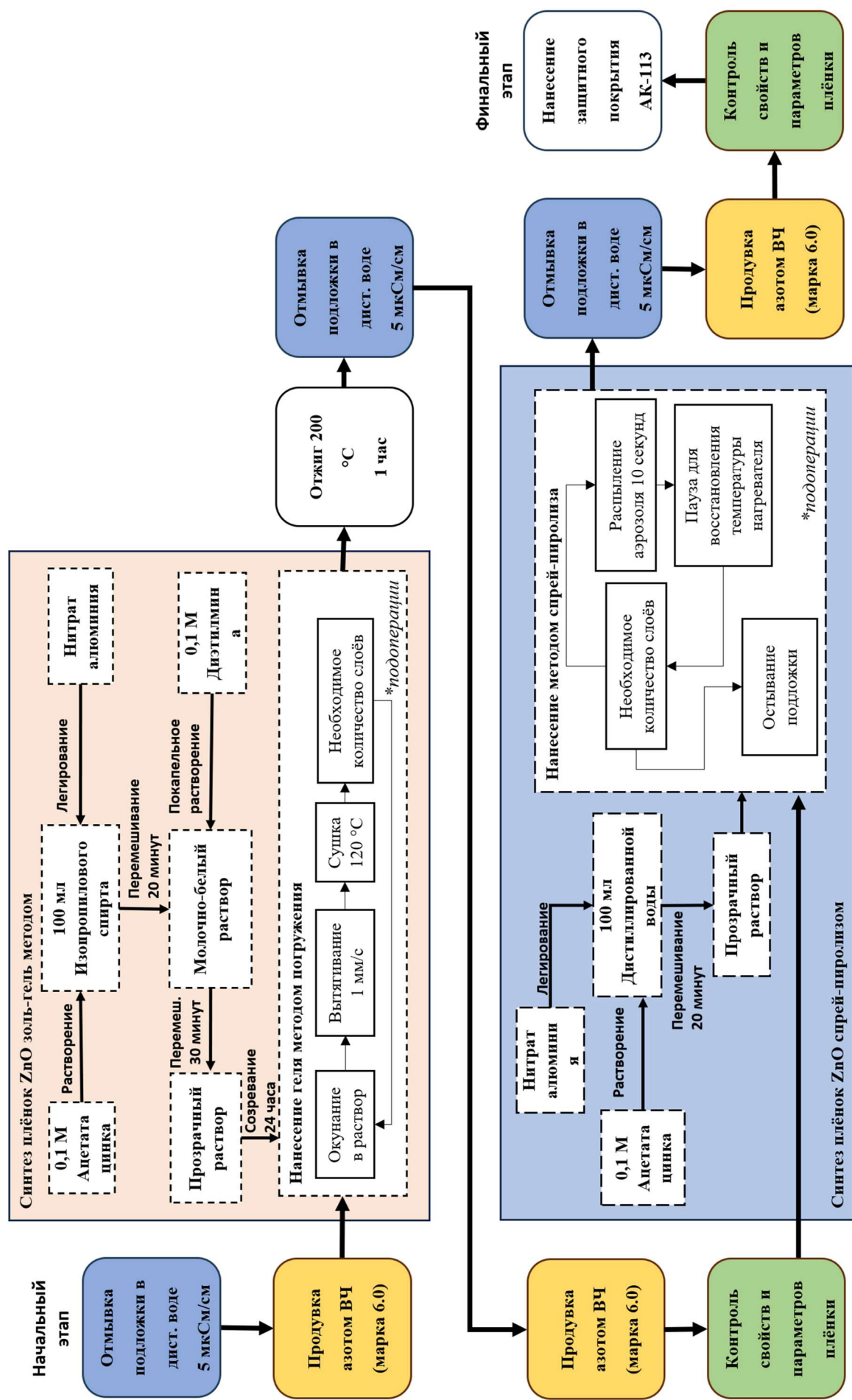


Рисунок 4.1 – Схема последовательности технологических операций процесса изготовления плёнок

ZnO применительно к созданию МФС

Подготовительные операции повторяются после выполнения основных операций. Основные операции (кроме отжига), в свою очередь, подразделяются на мелкие подоперации, такие как: растворение, легирование, перемешивание на магнитной мешалке, созревание, описанные в предыдущих главах работы.

Все технологические операции выполняются на отечественном оборудовании, а именно автоматизированной установке спрей-пиролиза УСП-3 и автоматизированной установке погружения DipMax8, и совместимы с техпроцессами на предприятиях электронной промышленности.

4.2 Апробация плёнок ZnO:Al в мемристорах с фотодиодным селектором

4.2.1 Механизм компенсации токов утечки в мемристора с фотодиодным селектором

В поисках решения проблемы токов утечки и способа внешней модуляции, принимая во внимание, что материалами для большинства мемристоров являются металлооксиды, и с использованием только полупроводников этого класса тяжело добиться малых токов утечки и, как следствие, больших мемристронных матриц. Учитывая широкое применение этих материалов в солнечной энергетике и сенсорике, была предложена разработка с заменой диодного селектора на фотодиодный. Тем самым был предложен концепт мемристора с фотодиодным селектором (МФС), рисунок 4.2.

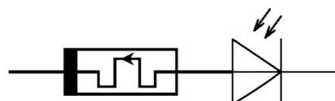


Рисунок 4.2 – Мемристор с фотодиодным селектором (МФС)

Работа МФС похожа на работу мемристора с обычным диодом (рисунок 4.3 а), разница заключается в том, что фотодиод под воздействием света вырабатывает напряжение и ток, которые компенсируют токи утечки и смещают ВАХ структуры

(рисунок 4.3 б). Дополнительно снижается сопротивление открытого фотодиода и увеличивается крутизна ВАХ.

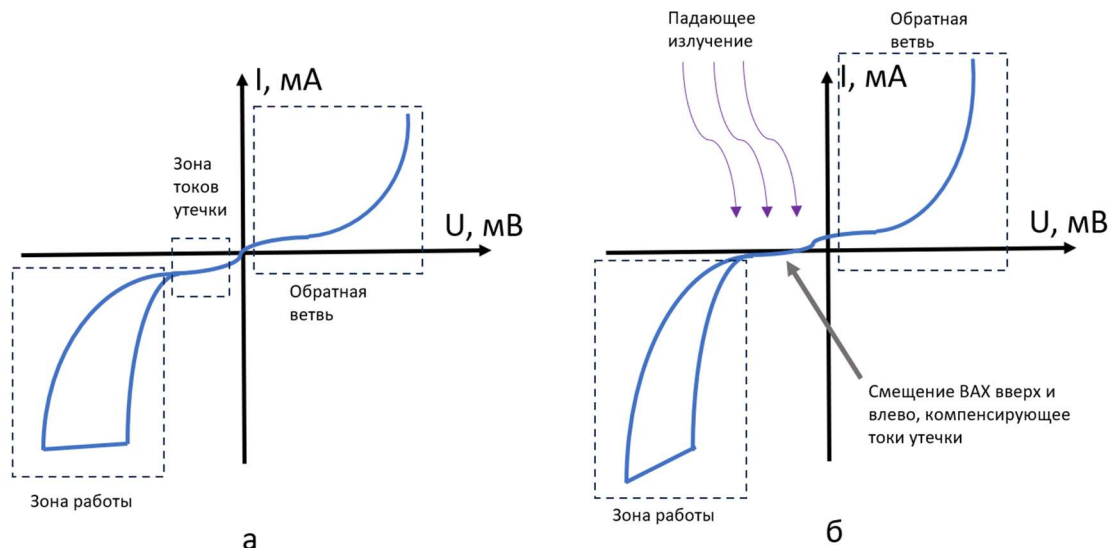


Рисунок 4.3. Идеальные ВАХ мемристора с диодным (а) и фотодиодным селектором.

Изменяется само уравнение определения эффективности селектора. В случае мемристоров с фотодиодными селекторами, в знаменатель и числитель уравнения включается фототок I_{ϕ} , и оно преобразуется следующим образом (4.1).

$$S = \frac{I(U_c) - I_{\phi}(U_c)}{I(U_{c/2}) - I_{\phi}(U_{c/2})} \quad (4.1)$$

Фототок вырабатывается под воздействием оптического излучения. Важно заметить, что фототок противоположен по направлению к токам утечки. Как следствие фототок компенсирует токи утечки и смещает ВАХ структуры. Учитывая, что $I(U_c) > I(U_{c/2})$, а $I_{\phi}(U_c) < I_{\phi}(U_{c/2})$, внешнее изменение в числителе и знаменателе уравнения (4.1), позволяет получить требуемое значение эффективности S , включая отрицательные значения. Таким образом, можно внешним воздействием уменьшить токи утечки и оставить только полезный сигнал от мемристора, или использовать данную структуру как фотоприемник при прямом

проецировании изображения на матрицу из МФС. Дополнительно снижается сопротивление открытого фотодиода и увеличивается крутизна ВАХ. Эскиз одного МФС показан на рисунке 4.4.

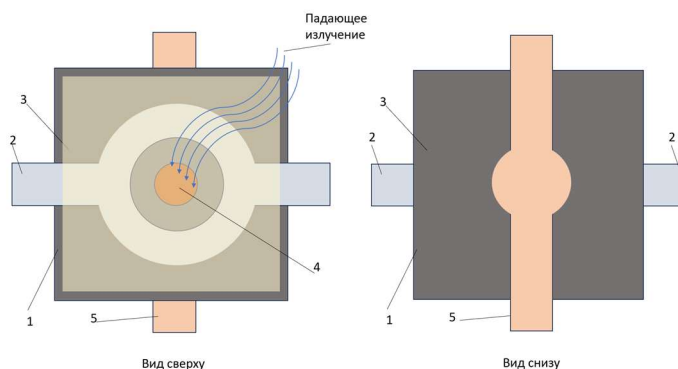


Рисунок 4.4 – Эскиз МФС:

1 – подложка (диэлектрик); 2 – верхний электрод; 3 – внешний слой фотодиода; 4 – активный слой мемристора; 5 – нижний электрод

МФС будут объединяться в матрицу без потери доступа оптического излучения, за счёт специальной кольцевой металлизации [98]. Электрический контакт между мемристором (например, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$) и слоем металлизации должен быть обеспечен прозрачным проводящим полупроводником, образующим фотодиод на границе с активным слоем мемристора (например, Cu_2O). Структура в сечении показана на рисунке 4.5.

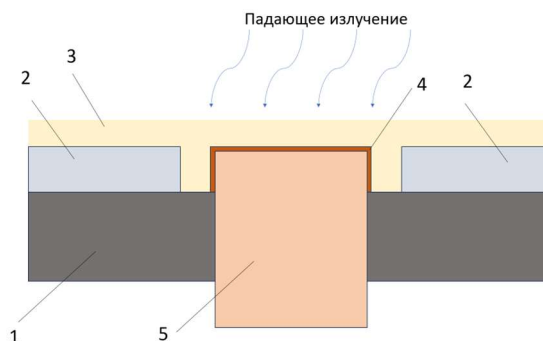


Рисунок 4.5 - Один мемристор в сечении:

1 – подложка (диэлектрик); 2 – верхний электрод; 3 – внешний слой фотодиода; 4 – активный слой мемристора; 5 – нижний электрод

4.2.2 Моделирование компенсации токов утечки в мемристорных матрицах с фотодиодным селектором

Было произведено моделирование работы мемристорной матрицы с фотодиодным селектором в среде Cadence OrCAD. Размер матрицы составил 4 ячейки, что является достаточным для демонстрации работы фотоселектора. Схема, используемая для моделирования показана на рисунке 4.6. Поскольку эффект токов утечки влияет прежде всего на считывание состояния мемристора, моделирование не будет затрагивать процессы резистивных переключений мемристоров. Мемристоры будут считываться при постоянном напряжении считывания ($U_{\text{read}} = 2 \text{ В}$) и будут заменены на резисторы с номиналом в 1 кОм.

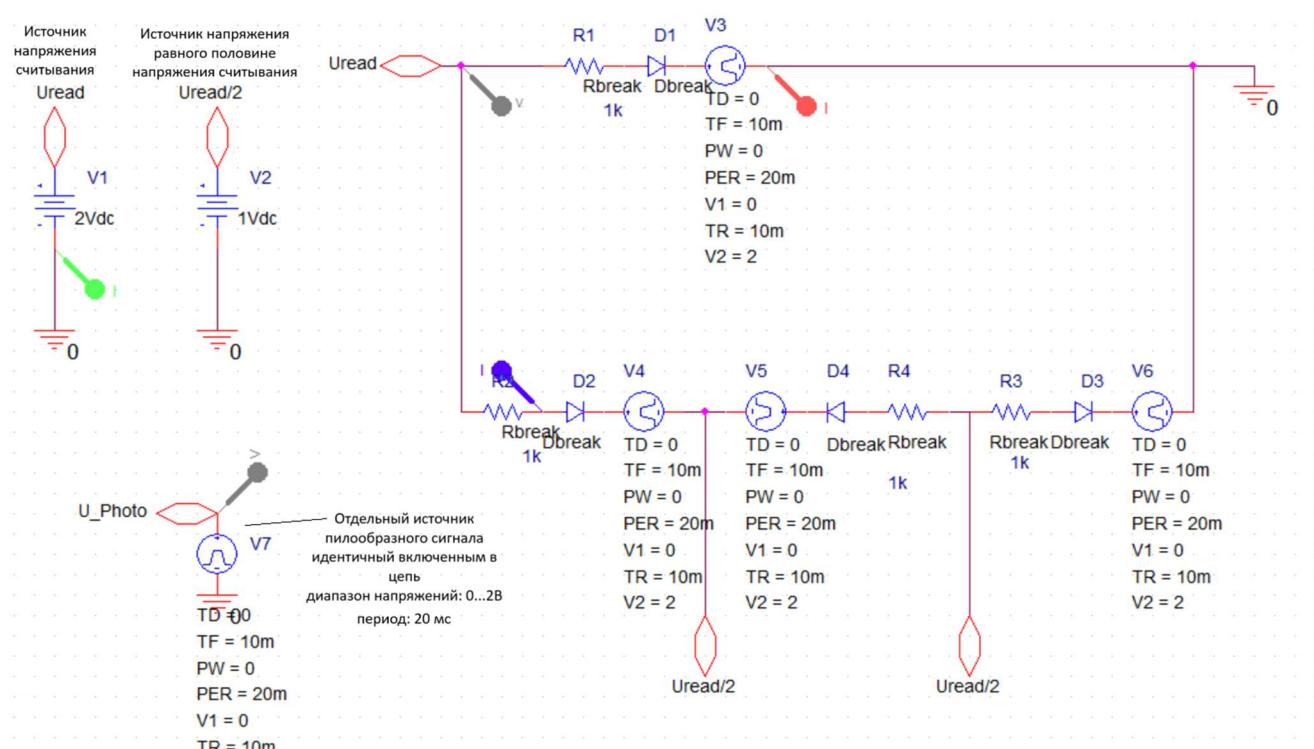


Рисунок 4.6 – Электрическая схема, использованная для моделирования

Как и в матрицах с диодными селекторами на шины, которые не используются для считывания, необходимо подать напряжение полусчитывания ($U_{\text{read}/2} = 1 \text{ В}$). Среда Cadence OrCAD не имеет встроенной спайс модели фотодиода, способного генерировать фото-ЭДС, в связи с чем, фотодиоды были заменены на

диоды включенные последовательно с источниками пилообразного напряжения (0 – 2 В), имитирующие фото-ЭДС при различных уровнях освещённости, 0 В - неосвещенное состояние, 2 В - максимальная засветка фотодиода. Период пилообразного сигнала составил 20 мс. Таким образом, моделирование покажет возможность считывания тока через мемристор (R_1) с фотодиодным селектором (D_1 , V_3) при различных уровнях освещённости (фото-ЭДС). Результаты моделирования, а именно, графики напряжений и токов приведены на рисунке 4.7

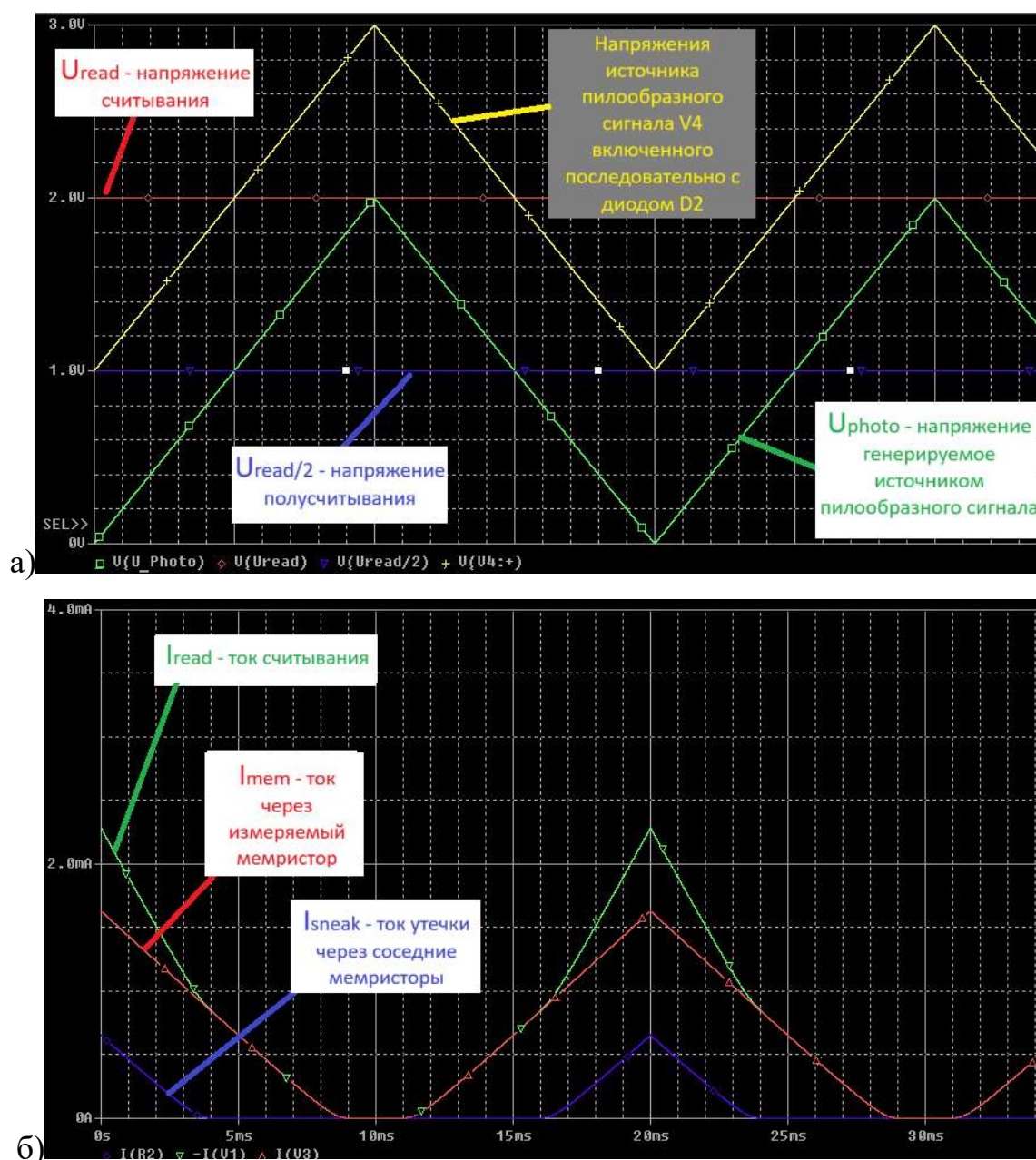


Рисунок 4.7 – Результаты моделирования:

а) графики напряжений источников; б) графики токов по схеме

На верхнем графике (рисунок 4.7 б) U_{read} и $U_{\text{read}/2}$ – не изменяются, U_{photo} – напряжение от источника пилообразного сигнала (фото-ЭДС). На нижнем графике (рисунок 4.7 б) показаны токи: I_{read} – ток считывания, I_{mem} – ток через измеряемый мемристор (R_1); I_{sneak} – ток утечки через соседние мемристоры (R_2, R_3), через резистор R_4 ток не течёт. Можно заметить, что при отсутствующей или недостаточной величине освещённости (U_{photo}), ток считывания образуется суммой тока мемристора с токами утечки ($I_{\text{read}} = I_{\text{mem}} + I_{\text{sneak}}$), что вносит значительную ошибку в измерения. Однако I_{sneak} снижается при увеличении U_{photo} и при значениях $U_{\text{photo}} > U_{\text{read}/2}$ значение $I_{\text{sneak}} = 0$, соответственно, $I_{\text{read}} = I_{\text{mem}}$, что говорит о компенсации токов утечки, и точном считывании тока мемристора.

Дополнительно, при больших значениях U_{photo} (то есть при слишком сильной засветке фотодиодов), в узлах цепи, действительно, образуется паразитное напряжение, которое превышает напряжение считывания U_{read} . Это можно предотвратить контролем уровня засветки фотодиодов, однако этот эффект может использоваться как полезный сигнал, при использовании матрицы для детектирования изображений.

4.2.1 Мемристор $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$

Первой частью структуры является сам мемристор образованный на границе рп-перехода $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-SnO}_2$. Плёнка $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ синтезировалась спрей-пиролизом из водного раствора SnCl_2 на керамическую изолирующую подложке из оксида алюминия толщиной 300 - 500 мкм с заранее созданной контактной структурой из Al, либо на подложку без контактной структуры, в котором сама плёнка $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ использовалась как электрод [99]. Режимы нанесения плёнки SnO_2 были похожи на синтеза плёнки ZnO:Al методом спрей-пиролиза.

Плёнка Cu_2O , в свою очередь, наносилась поверх проводящей плёнки $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ по методу электрохимического осаждения из электролита на основе CuSO_4 и молочной кислоты [100]. Графитовый электрод использовался как анод, а в роли катода применялась плёнка SnO_2 .

Сопротивление Cu_2O составило $10^6 - 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, сопротивление $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ - $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Синтез этих плёнок сам по себе требует отдельного технологического регламента, но в данной работе разработан только регламент для синтеза плёнки ZnO:Al . ВАХ и механизм переключения получившийся гетероструктуры мемристора показан на рисунке 4.8.

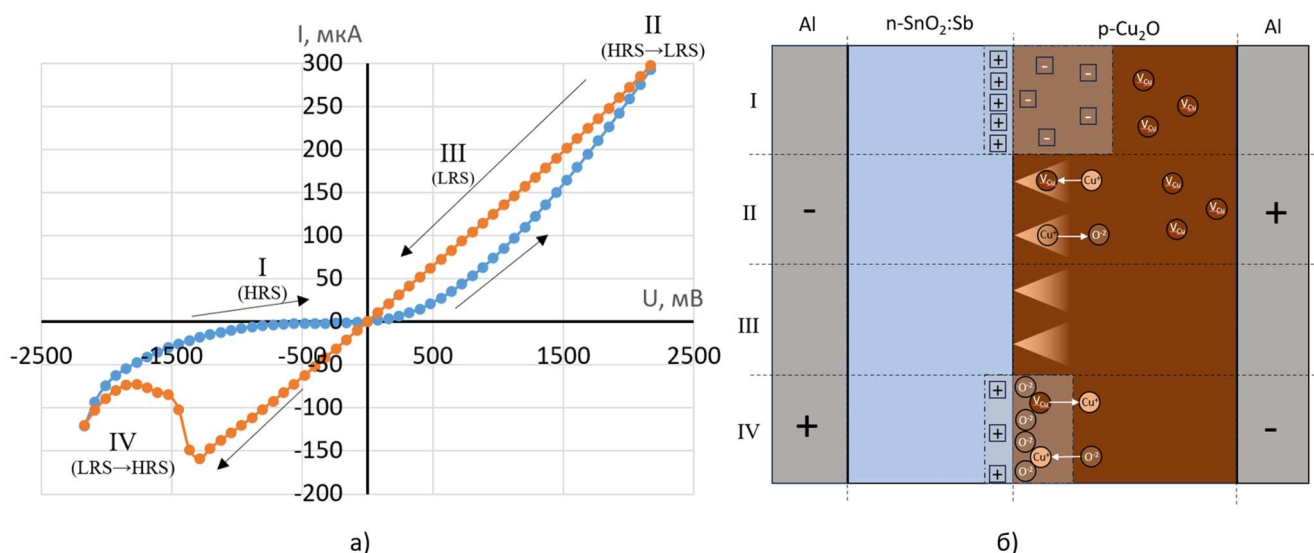


Рисунок 4.8 - ВАХ (а) и механизм переключения (б) мемристора $\text{Cu}_2\text{O/SnO}_2\text{:Sb}$

Отдельный мемристор $\text{Cu}_2\text{O/SnO}_2\text{:Sb}$ имеет добротность равную 15, переключения происходят в диапазоне напряжений от -2,1 В до 2,1 В. Мемристор способен переключаться больше 10^6 циклов. Структура показала невысокую стабильность состояния в 24 часа, что, также может быть использовано в некоторых нейроморфных системах. Несмотря на то, что мемристор образован на рп-переходе, его нельзя считать диодом, из-за высоких токов утечки, связанных с низким шунтирующим сопротивлением как на переходе $\text{n-ZnO/p-Cu}_2\text{O}$. Но рп-переход необходим для создания неэквипотенциальности, которая заметна на ВАХ в закрытом (HRS) состоянии мемристора.

Объяснить форму ВАХ и механизм переключения можно за счёт миграции кислородных вакансий и угнетения/восстановления ОПЗ в рп-переходе. На ВАХ мемристора (рисунок 4.8 а) можно выделить 4 участка каждый из которых

соответствует определённому состоянию границы $n\text{-SnO}_2\text{:Sb}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ (рисунок 4.8 б). На участке I, когда структура находится в состоянии HRS на границе оксидов существует pn -переход с ОПЗ, за счёт чего ВАХ структуры соответствует диодной. Когда положительное напряжение достигает критических значений (2,1 В) происходит миграция ионов меди к границе гетероструктуры и миграция катионов кислорода в сторону положительно заряженного электрода (участок II), что приводит к локальному восстановлению $p\text{-Cu}_2\text{O}$ до металлического Cu, исчезновению зоны ОПЗ и угнетению pn -перехода, таким образом происходит переключение ($\text{HRS} \rightarrow \text{LRS}$). При уменьшении напряжения ВАХ больше не похожа на диодную, а представляет прямую линию характерную для омического контакта (участок III, LRS). По мере уменьшения напряжения до критических значений (-2,1 В), формируется обратная картина (участок IV), от границы металооксидов к отрицательно заряженному электроду двигаются ионы меди, а в обратном направлении двигаются катионы кислорода, при напряжении близком к критическому, образуется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, свидетельствующий о накоплении на границе металооксидов атомов кислорода, образующих кислородный экран, что приводит к окислению металлического Cu до $p\text{-Cu}_2\text{O}$, восстановлению pn -перехода и переключению мемристора ($\text{LRS} \rightarrow \text{HRS}$). В дальнейшем цикл повторяется.

4.2.2 Фотодиод $\text{ZnO:Al}/\text{Cu}_2\text{O}$

Фотоселективность в структуре МФС осуществляется фотодиодом $n\text{-ZnO:Al}/p\text{-Cu}_2\text{O}$. Рассмотрим характеристики отдельного фотодиода без мемристора. Световая и темновая ВАХ фотодиода показаны на рисунке 4.9.

Для лучшего понимания работы структуры МФС ВАХ фотодиода перевернута, таким образом, что при отрицательных напряжениях фотодиод включен в «прямом» направлении, а при положительных в «обратном». Из рисунка видно, что темновая ВАХ имеет характерную для диода форму, но со значительными обратными токами, что является следствием малого шунтирующего сопротивления.

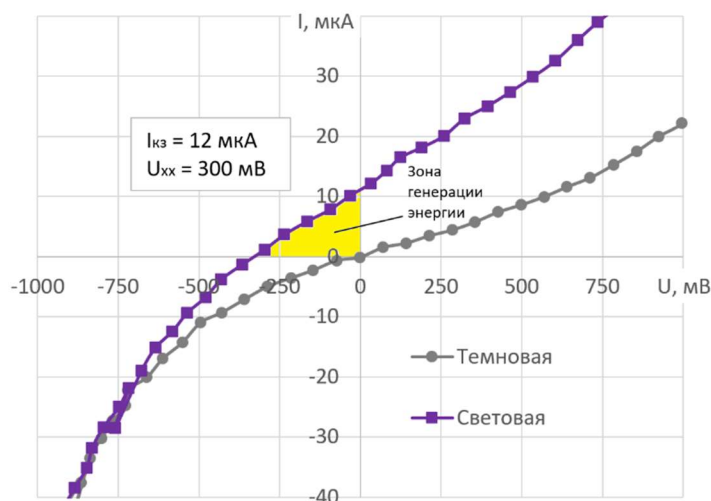


Рисунок 4.9 - ВАХ фотодиода ZnO:Al/Cu₂O

Несмотря на это, при облучении фотодиода ультрафиолетом (365 нм) ВАХ смещается с образованием зоны генерации энергии характерной для солнечных элементов. Cu₂O имеет ширину запрещенной зоны равную 2,1 эВ, что позволяет генерировать фото-ЭДС излучением с большей длинной волны, включая видимый спектр. Однако ZnO:Al для видимого спектра оптического излучения имеет прозрачность 80% за счёт ширины запрещённой зоны равной 3,27 эВ. Из этого следует, что наиболее эффективной длинной волны для генерации фото-ЭДС является УФ излучение с длинной волны меньше 400 нм. Напряжение холостого хода фотодиода составило 300 мВ, а ток короткого замыкания - 12 мкА на 4 мм² площади. Фактор заполнения составил 50%, что связано с высоким последовательным сопротивлением и, как уже говорилось, низким шунтирующим. Для снижения последовательного сопротивления плёнки ZnO осуществлялось её легирование (1% атом.) алюминием до значения 51 Ом·см.

Основными факторами, улучшающими доступ падающего излучения, являются: высокая прозрачность и шероховатость плёнки ZnO:Al, а также использование её в роли оптического окна в структуре МФС. Расширить рабочий диапазон длин волн фотодиодного селектора позволяет использование двух полупроводниковых материалов разной ширины запрещённой зоны, ZnO:Al эффективно поглощает УФ диапазон, а Cu₂O эффективно поглощает видимый диапазон.

4.2.3 Мемристор с фотодиодным селектором

Итоговая структура МФС представляет собой следующую последовательность слоёв: Al/ZnO:Al/Cu₂O/SnO₂:Sb/Al. Сечение структуры МФС вместе с зонной диаграммой показаны на рисунке 4.10

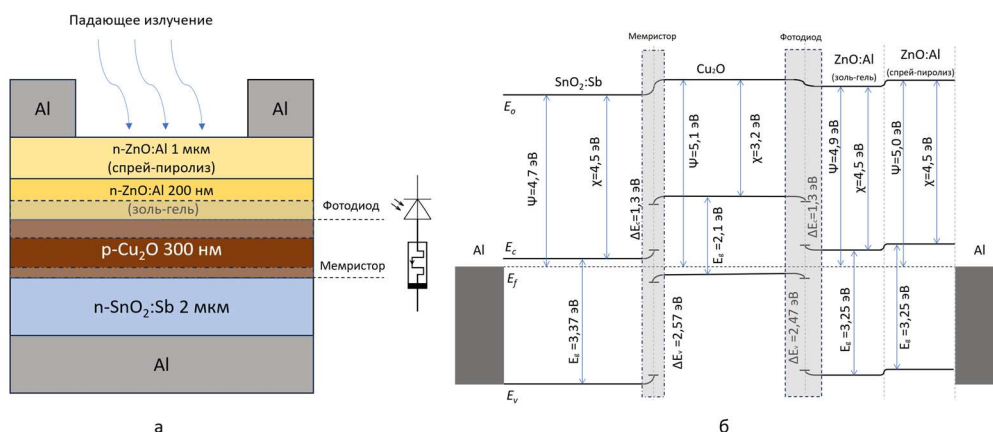


Рисунок 4.10 – Сечение структуры и зонная диаграмма МФС:

а) структура; б) зонная диаграмма

На рисунке 4.10 а) показаны не только толщины слоёв, но и ОПЗ, подписано какая ОПЗ отвечает за фотодиод, а какая за мемристор. На зонной диаграмме видно, что зонная структура ZnO:Al очень похожа на такую у SnO₂:Sb. Различие в ширине запрещённой зоны незначительны: 3,37 эВ у SnO₂:Sb и 3,27 эВ у ZnO:Al. Дополнительно эти материалы имеют электронный тип проводимости и сравнимы по электрическому сопротивлению (SnO₂:Sb: 1 Ом·см, ZnO:Al: 3 Ом·см). Тем не менее на переходе n-ZnO/p-Cu₂O возникает фотодиод, способный генерировать фото-ЭДС, а на переходе p-Cu₂O/n-SnO₂ фото-ЭДС не возникает, но возникают мемрестивные переключения.

Отсутствие фото-ЭДС связано с особенностями границы материалов Cu₂O/SnO₂. Мемрестивные же эффекты возможны на обеих границах, но за счёт разработанных режимов синтеза, электрических и оптических свойств и параметров синтезированной плёнки ZnO:Al, внесённых в технологический регламент, граница ZnO:Al/Cu₂O проявляет мемрестивные эффекты в более широком диапазоне напряжений (-3 В – 3 В), чем граница Cu₂O/SnO₂ (-2,1 В – 2,1

В). Эта особенность, в купе с фото-ЭДС на границе $\text{ZnO:Al/Cu}_2\text{O}$ позволили реализовать структуру МФС.

Так же преимуществом предложенной конструкции является возможность создания комплементарного фотодиода и мемристора, то есть двух устройств на основе всего трёх слоёв материалов. Это доказывает, что разработанный технологический регламент позволил создать качественную пленку ZnO:Al применимую для МФС.

Конструкция МФС на основе ZnO:Al 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).

Реальная ВАХ изготовленной структуры МФС, на основе плёнки ZnO:Al , показана на рисунке 4.11. Для исследования параметров синтезированных структур были измерены световые и темновые ВАХ.

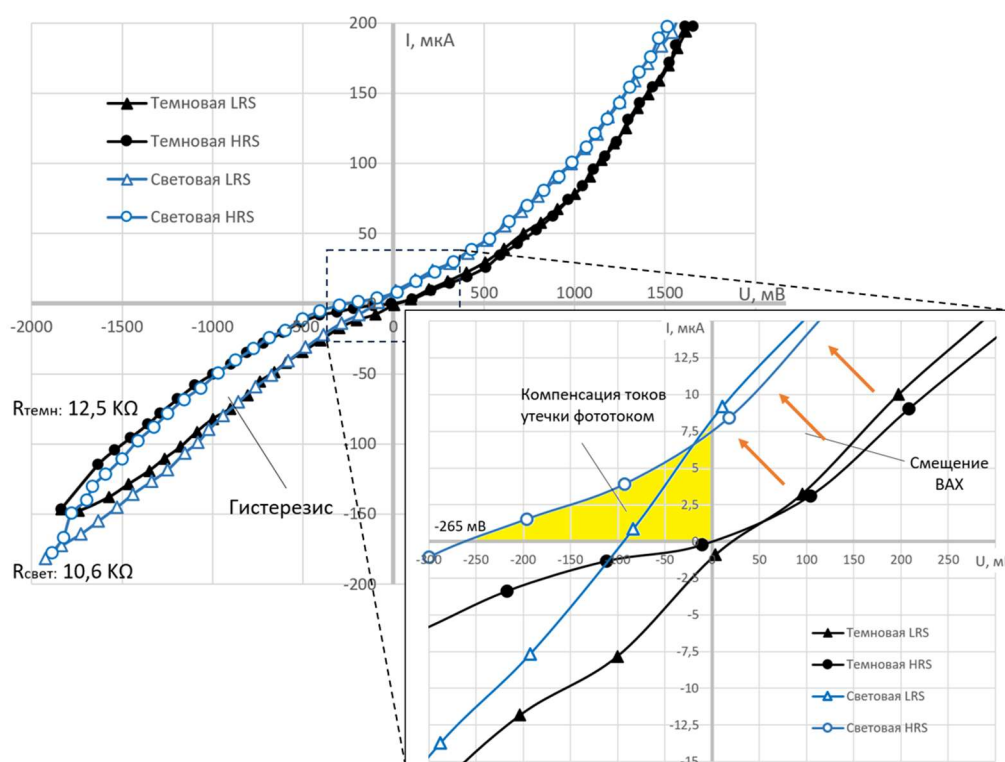


Рисунок 4.11 – Световые и темновые ВАХ в диапазоне напряжений - 2000...2000 мВ и в увеличенном масштабе

Сопротивление мемристорной структуры в крайне левой точке уменьшается на 15 % под излучением. При увеличении масштаба видно, что из-за падающего излучения токи утечки компенсировались фототоком фотодиода и поменяли своё направление, а значит подбором интенсивности падающего излучения можно добиться их исчезновения, что является однозначным доказательством эффективности метода для борьбы с утечками. Теоретически, с точки зрения коэффициента эффективности селектора S , при определённых значениях освещённости можно добиться $S \rightarrow \infty$. В случае, показанном на рисунке 4.11 $S = -3$. Данная особенность также может быть использована для селекции и модуляции мемристоров. На основе синтезированных плёнок ZnO и ZnO:Al - разработаны и защищены патентами полезные модели: планарной мемристорной матрицы с фотодиодным селектором (№ 222538, 29.09.2023), тонкоплёночного металлооксидного солнечного элемента [101] (№ 204768 от 27.10.2020 г.) и датчика влаги с восстановлением ультрафиолетом (№ 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).

Выводы к главе 4

Разработан лабораторный технологический регламент процесса изготовления пленок ZnO:Al пригодный для изготовления фотоселекторных мемристорных матриц, включающий в себя 21 технологическую операцию (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). Показано увеличение крутизны ВАХ на 15 %, полная компенсация токов утечки, улучшение доступа падающего излучения и расширение рабочего диапазона длин волн фотодиодного селектора на основе ZnO:Al в конструкции мемристора с фотоселектором обеспечивается применением синтезированных тонких плёнок ZnO:Al в качестве оптически эффективного материала.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 К; 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 К 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).

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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karsenty A., Overcoming silicon limitations short review: how geometrical innovation can revolutionize nanophotonics and nanoelectronics / a. karsenty // Conference: 2023 23rd International Conference on Transparent Optical Networks. – 2023.
2. Marco M.L.D., Silicon-based dielectric metamaterials: focus on the current synthetic challenges / M. L. D. Marco, S. Semlali, B. A. Korgel et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Vol. 57. – No. 17. – P. 4478 – 4498.
3. Zhang H. A Review of symmetric silicon mems gyroscope mode-matching technologies / H. Zhang, C. Zhang, J. Chen and A. Li // Micromachines. – 2022. – Vol. 13. – No. 8. – P. 1255.
4. Akopyan F. TrueNorth: Design and tool flow of a 65 mw 1 million neuron programmable neurosynaptic chip / F. Akopyan, et al. // IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst. – 2015. – Vol. 34. – No. 10. – P. 1537–1557.
5. Davies M. Loihi: A Neuromorphic Manycore Processor with On-Chip Learning / M. Davies, N. Srinivasa, T-H. Lin, G. Chinya // IEEE Computer Society. – 2018. – P. 1 – 11.
6. Furber S. SpiNNaker - A Spiking Neural Network Architecture. – Norwell, MA: 2020. – DOI: 10.1561/9781680836523
7. Akida Neural Processor SoC [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://brainchip.com/akida-neural-processor-soc/> (дата обращения: 20.01.2025).
8. Snapdragon NPE Overview [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.qualcomm.com/bundle/publicresource/topics/80-63442-2/overview.html> (дата обращения: 20.01.2025).
9. Ivanov D. Neuromorphic Artificial Intelligence Systems / D. Ivanov, A. Chezhegov, A. A. Grunin, A. Kiselev Cifrum, Lomonosov Moscow State University – 2022. – P. 1 – 23.
10. Ye L. Overview of Memristor-Based Neural Network Design and Applications / L. Ye, Z. Gao, J. Fu // Frontiers in Physics. – 2022. – Vol. 10. – P. 1 – 27.

11. Aritome S. NAND Flash Memory Revolution / S. Aritome // 2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW). – 2016. – P. 1–4.
12. Прокопюк С. Ю. Применение мемристоров в памяти и компьютерной архитектуре нового поколения / С. Ю. Прокопюк, А. Б. Казиев // Молодёжь и современные информационные технологии: сб. тр. XII Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных, Томск, 12–14 ноября 2014 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 1. – С. 28–29.
13. Song M. -K. Recent Advances and Future Prospects for Memristive Materials, Devices, and Systems / M. -K. Song, J. -H. Kang, X. Zhang et al. // ACS Nano. – 2023. – Vol. 17. – No. 13. – P. 11994 – 12039.
14. Cao Z. Memristor-based neural networks: a bridge from device to artificial intelligence / Z. Cao, B. Sun, G. Zhou et al. // Nanoscale Horizons. – 2023. – No. 6.
15. Saenko A. V. Transparent Zinc Oxide Memristor Structures: Magnetron Sputtering of Thin Films, Resistive Switching Investigation, and Crossbar Array Fabrication / A. V. Saenko, R. V. Tominov, I. L. Jityaev et al. // Nanomaterials (Basel). – 2024. – Vol. 14. – No. 23. – P. 1901
16. Baker M. State-of-the-art of metal-oxide memristor devices / M. Baker, M. A. Jaoude, V. Kumar, D. Mohammad // Nanotechnol Rev, V. 5, I. 3, P. 311–329, 2016
17. Pan J. Flexible TiO₂-WO₃-x hybrid memristor with enhanced linearity and synaptic plasticity for precise weight tuning in neuromorphic computing / J. Pan, H. Kan, Z. Liu, et al // npj Flexible Electronics. – 2024. – Vol. 8. – No. 1.
18. Saenko A. V. Direct observation of conductive filaments from 3D views in memristive devices based on multilayered SiO₂: Formation, Dissolution, and vaporization /A. V. Saenko, R. V. Tominov, I. L. Jityaev, Z. E. Vakulov // Appl. Surf. Sci. – 2024. – Vol. 613.
19. Liu D. Two resistive switching behaviors in Ag/SiO₂/Pt memristors / D. Liu, H. Cheng. R. Peng, Y. Yin // International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). – 2016.

20. Waser R. Redox-based resistive switching memories—Nanoionic mechanisms, prospects, and challenges / R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2632–2663.
21. Nakamura H. Resistive switching mechanism of GeTe–Sb₂Te₃ interfacial phase change memory and topological properties of embedded two-dimensional states / H. Nakamura, I. Rungger, N. Inoue. S. Sanvito // *Nanoscale.* – 2017. – Vol. 9. No. 27.
22. Danish S. M. S. A Systematic Review of Metal Oxide Applications for Energy and Environmental Sustainability / S. M. S. Danish, A. Bhattacharya, D. Stepanova и др. // *Metals.* – 2020. – Vol. 10. – No. 12. – P. 1604.
23. Shazia H. Limitation of Silicon Based Computation and Future Prospects / H. Shazia, Humaira, A. Mamoon // *Second International Conference on Communication Software and Networks.* – 2010. DOI:10.1109/ICCSN.2010.81.
24. Dagenais K. Modeling Energy Band Gap as a Function of Optical Electronegativity for Binary Oxides / K. Dagenais, M. Chamberlin, and C. Costel // *Journal of Young Investigators.* – 2013. Vol. 25. – No. 3. – P. 73 – 78.
25. Hattacharya S. Beyond 30% Conversion Efficiency in Silicon Solar Cells: A Numerical Demonstration / S. Bhattacharya, J. Sajeev // *Scientific Reports.* – 2019. – Vol. 9. – No. 12482. – P. 1 – 15.
26. Scanlon D. O., & Watson, G. W. "Undoped n-Type Cu₂O: Fact or Fiction." / D. O. Scanlon, G. W. Watson // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2010. – Vol. 1. – No.17. – P. 2582 – 2586.
27. Mosca M. The p-type doping of ZnO: Mirage or reality? / M. Mosca, R. Macaluso // (DEIM), University of Palermo, Italy – 2014 – P. 1 – 37.
28. Illarionov G. A. Memristive TiO₂: Synthesis, Technologies, and Applications / G. A. Illarionov, S. M. Morozova, V. V. Chrishtop et al. // *Frontiers in Chemistry.* – 2020. – Vol. 8. – P. 1 – 10.
29. Brivio S. HfO₂ -based resistive switching memory devices for neuromorphic computing / S. Brivio, S. Spiga, D. Ielmin // *Neuromorphic Computing and Engineering.* – 2022. – Vol. 2. – No. 4. – P. 1 – 22.

30. Wang W. Tantalum pentoxide (Ta_2O_5 and $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$)-based memristor for photonic in-memory computing application / W. Wang, F. Yin, H. Niu // *Nano Energy*. – 2023. – Vol. 106.
31. Nath S. K. Engineering the Threshold Switching Response of Nb_2O_5 -Based Memristors by Ti Doping / S. K. Nath, S. K. Nandi, T. Ratcliff and R. G. Elliman // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 2845 – 2852.
32. Kibebe C. G. LiNbO_3 -based memristors for neuromorphic computing applications: a review / C. G. Kibebe, Y. Liu // *Front. Electron. Mater.* – 2024. – Vol. 4. – P. 1 – 10.
33. Laurenti M. Zinc Oxide Thin Films for Memristive Devices: A Review / M. Laurenti, S. Porro, C. F. Pirri, C. Ricciardi // *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. – 2016. – Vol. 42. – No. 2. – P. 153–172.
34. Illarionov G. A. Inkjet assisted fabrication of planar biocompatible memristors / G. A. Illarionov, D. S. Kolchanov, O. A. Kuchur et al. // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – P. 35998 – 36004.
35. S. Ali Memristor Fabrication Through Printing Technologies: A Review / S. Ali, S. Khan, A. Khan et al. // *EEE Access*. – 2021. – Vol. 9. – P. 95970 – 95985.
36. Shi L. Research progress on solutions to the sneak path issue in memristor crossbar arrays / L. Shi // *Nanoscale Adv.* – 2020. – Vol. 2. – P. 1811–1827
37. Darwish M. Insulator Metal Transition-Based Selector in Crossbar Memory Arrays / M. Darwish, L. Pohl // *Electron. Mater.*, V. 5, I. 1, P. 17-29, 2024
38. Cassuto Y. Sneak-path constraints in memristor crossbar arrays / Y. Cassuto; S. Kvatsinsky; E. Yaakobi // 2013 IEEE International Symposium on Information Theory 12 July 2013
39. Crossbar arrays with optical selectors: пат. WO2016195710A1, МПК H01L 27/115. Заявл. 20.05.2016; опубл. 08.12.2016. Доступ: <https://patents.google.com/patent/WO2016195710A1/ru>.
40. Hofstetter D. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects / D. Hofstetter // *Proc. IEEE*. – 2010. – Vol. 98. No. 7. – P. 1255 – 1268.

41. Lu Y.-J. ZnO-based deep-ultraviolet light-emitting devices / Y.-J. Lu, Z.-F. Shi, C.-X. Shan, D.-Z. Shen // *Chin. Phys. B.* – 2017. – Vol. 26. No. 4. – P. 047703.
42. Franco M. A. A review on chemiresistive ZnO gas sensors / M. A. Franco, P. P. Conti, R. S. Andre, D. S. Correa // *Sensors and Actuators Reports.* – 2022. – Vol. 4. – P. 1 – 21.
43. Д.С. Пермяков, А.В. Строгов, М.А. Белых / Исследование чувствительности влажочувствительных структур с УФ восстановлением на основе ZnO, изготовленных золь-гель методом // *Известия РАН. Сер. физ.* - № 9, том 87, с. 1345–1349 (2023)
44. Lee J. Thin Film Silicon Solar Cells on ZnO/SnO₂/Glass Substrate / J. Lee, J. K. Shin, K. S. Lim // *ECS Transactions.* – 2006. – Vol. 1. – No. 30. P. 11 – 14.
45. Ong C. B. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications / C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2018. – Vol. 81. – No. 1. – P. 536 – 551.
46. Chichvarina O. Stable zinc-blende ZnO thin films: formation and physical properties // O. Chichvarina, T. S. Herng, K. C. Phuah / *Journal of Materials Science* – 2015. – Vol. 50. – No. 1.
47. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. Alivov, I. Liu // *Journal of Applied Physics.* – 2005. – Vol. 98. – No 4. – P. 1 – 104.
48. Klingshirn C. F. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. / C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts // *Springer.* – 2010. – P. 9 – 10.
49. Baruah S. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures / S. Baruah and J. Dutta // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 10. – No. 1. – P. 18.
50. Hussain B. Electron Affinity and Bandgap Optimization of Zinc Oxide for Improved Performance of ZnO/Si Heterojunction Solar Cell Using PC1D Simulations // B. Hussain, A. Aslam, T. M. Khan, M. Creighton / *Electronics.* – 2019. – V. 8. – N. 238.
51. Theerthagiri J. Recent developments of metal oxide based heterostructures for photocatalytic applications towards environmental remediation // J. Theerthagiri, S. Chandrasekaran and H. S. J. Kim / *Solid State Chem.* – 2018 – Vol. 267. – P. 35–52.

52. Theerthagiri J., Recent advances in MoS₂ nanostructured materials for energy and environmental applications – A review // J. Theerthagiri, R A Senthil, B. Senthilkumar, A. R. Polu, J. Madhavan / J. Solid State Chem. – 2017. – Vol. 252. – P. 43 – 71.
53. He X. Morphology engineering of ZnO nanostructures for high performance supercapacitors: Enhanced electrochemistry of ZnO nanocones compared to ZnO nanowires / X. He, J. E. Yoo, M. H. Lee and J. Bae // Nanotechnology – 2017. P. 1 – 19.
54. One-Step Synthesis, Structure, and Band Gap Properties of SnO₂ Nanoparticles Made by a Low Temperature Nonaqueous Sol–Gel Technique / M. Karmaoui, A. B. Jorge, P. F. McMillan // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3. – No. 10. – P. 13227 – 13238.
55. Chemical Vapour Deposition of Gas Sensitive Metal Oxides / S. Vallejos, F. D. Maggio, T. Shujah and C. Blackman // Chemosensors. – 2016. – Vol. 4. – No. 4. – P. 1 – 18.
56. Nur-E-Alam M. Physical-Vapor-Deposited Metal Oxide Thin Films for pH Sensing Applications: Last Decade of Research Progress / M. Nur-E-Alam, D. K. Maurya, B. K. Yap et al. // Sensors. – 2023. – Vol. 23. – No. 19. – P. 1 – 18.
57. Shen C. Atomic Layer Deposition of Metal Oxides and Chalcogenides for High Performance Transistors / C. Shen, Z. Yin, F. Collins, N. Pinna // Advanced Science. – 2022. – Vol. 9. – No. 23. – P. 1 – 37.
58. Gao W. ZnO thin films produced by magnetron sputtering / W. Gao // Ceram. Int. – 2004. – Vol. 30. No. 7. – P. 1155–1159.
59. Filipescu M. Functional Metal Oxide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition / M. Filipescu, A. P. Papavlu and M. Dinescu // Crystalline and Non-crystalline Solids. – 2016.
60. Bokov D. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application / D. Bokov, A. T. Jalil, S. Chupradit // Hindawi – 2021. – Vol. 2021. – P. 1 – 21.
61. Dehghanghadikolae A. Sol-gel process applications: A mini-review / A. Dehghanghadikolae, J. Ansary, S. R. Ghoreishi // Proceedings of the Nature Research Society. – 2018. – Vol. 2. – No. 1. – P. 1 – 12.

62. Belaid W. Sol-Gel Production of Semiconductor Metal Oxides for Gas Sensor Applications / W. Belaid, A. Houimi, S. E. Zaki and M. A. Basyooni // Sol-Gel Method - Recent Advances. – 2023. – P. 1 – 18.
63. Lehraki N., ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties / N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed // Current Applied Physics - V.12, - P. 1283 – 1287, - 2012
64. Sriram S.R. Prospects of spray pyrolysis technique for gas sensor applications – A comprehensive review / S. R. Sriram, S. R. Parne, N. Pothukanuri, D. R. Edla // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2022. – Vol. 164.
65. Majerič P. Advances in Ultrasonic Spray Pyrolysis Processing of Noble Metal Nanoparticles—Review / P. Majerič, R. Rudolf // Materials. – 2020 – Vol. 13. – No. 16. – P. 1 – 28.
66. Matsumoto N., Thermodynamic calculation of phase equilibria in the Al–Fe–Zn–O system / N. Matsumoto, T. Tokunaga // High Temperature Materials and Processes, - V. 41, - P. 605–620, 2022
67. Durmus Y. E., Influence of Al Alloying on the Electrochemical Behavior of Zn Electrodes for Zn–Air Batteries with Neutral Sodium Chloride Electrolyte / Y. E. Durmus, S. M. Guerrero, H. Tempel // Front. Chem. – V. 7, - I.800, - 2019
68. Rembeza S. I., Influence of Al impurities on the electrical properties of ZnO films // S. I. Rembeza, E. S. Rembeza, A. A. Vinokurov, V. A. Makagonov / Letters on Materials - 9 – 3, - P. 288-293, - 2019
69. Kaur G., Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications // G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav / Progress in Natural Science: Materials International, - V. 25, Issue, - 2015, - P. 12-21, - ISSN 1002-0071
70. Lu J. G., Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions // J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng / J. Appl. Phys. – V. 100, - I. 073714. – 2006
71. Лашкарев Г.В., Свойства твердых растворов, легированных пленок и нанокompозитных систем на основе оксида цинка / Г.В. Лашкарев, И.И. Штеплюк,

А.И. Евтушенко и др. // Физика низких температур, - Т. 41, - № 2, - С. 169–184, - 2015

72. Pogrebnjak A.D., Effects of Al dopant on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel / A.D. Pogrebnjak, A.A. Muhammed, T.K. Emad // Przegląd Elektrotechniczny, ISSN 0033-2097, R. 89 NR 3b/2013

73. Toan N.V., , Aluminum doped zinc oxide deposited by atomic layer deposition and its applications to micro/nano devices // N.V. Toan, T.K.T. Truong, N. Inomata / Scientific Reports, - V.11, - I. 1204, - 2021

74. Jannanea T., Sol-gel Aluminum-doped ZnO thin films: synthesis and characterization // T. Jannanea, M. Manoua, A. Liba / J. Mater. Environ. Sci. – I. 8, - V. 1, - P. 160-168, - 2017, - ISSN : 2028-2508

75. Д.С. Пермяков, А.В. Строгонов, М.А. Белых / Разработка автоматизированной технологии получения металлооксидных плёнок методом погружения // Микроэлектроника и нанoeлектроника: актуальные проблемы, ВГТУ, Воронеж, с. 4-9, г. 2021

76. Д.С. Пермяков, В.Е. Полковников, М.А. Белых, Т.Г. Меньшикова / Золь-гель технология синтеза наноструктурированных металлооксидных пленок // Наноструктурные полупроводниковые материалы в фотоэнергетике сборник докладов международной научной конференции 2020 г. 9-10 Октября Ташкент – 2020. с. 333 – 335.

77. Д.С. Пермяков, А. В. Строгонов, А.А. Левченко / Разработка автоматизированной установки получения тонких прозрачных металлоксидных плёнок методом спрей-пиролиза // Микроэлектроника и нанoeлектроника: актуальные проблемы, ВГТУ, Воронеж, С. 125 - 127, г. 2021

78. Omar, H. D., Substrate to nozzle distance influence on the properties of zinc oxide films formed with chemical spray pyrolysis technique, Journal of Engineering Technology and Applied Sciences, - V. 4, - I. 1, - P. 1-10, - 2019

79. B. Przemyslaw Physical meaning of the Sauter mean diameter of spherical particulate matter/ Przemyslaw B. Kowalczyk and Jan Drzymala. // Particulate Science And Technology. — V. 34, I. 6. — P. 645—647. — 2016.

80. Nuyttensa D., Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics / D. Nuyttensa, K. Baetensb, M. De Schamphelirec, B. Soncka // Biosystems Engineering, - V. 97, - P.333 – 345, - 2007
81. Aggarwa S.K., A Review of Droplet Dynamics and Vaporization Modeling for Engineering Calculations / S. K. Aggarwa, F. Peng // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, - V. 117, – I. 453, - 1995
82. Горелик С.С., Рекристаллизация металлов и сплавов. / С.С. Горелик 3-е изд., перераб. и доп. - Москва: МИСИС, 2005. - 430, [1] с.: ил., табл.; 22 см. - (Металлургия и материаловедение XXI века).; ISBN 5-87623-103-7 : 1000
83. Lin Ken-Huang Observation of the amorphous zinc oxide recrystalline process by molecular dynamics simulation / Ken-Huang Lin, Shih-Jye Sun; Shin-Pon Ju // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. No. 7. P. 1 – 9.
84. Д.С. Пермяков, С.И. Рембеза, В.Е. Полковников, Т.Г. Меньшикова / Исследование влияния изотермического отжига на параметры металлооксидных пленок CuO, изготовленных спрей-пиролизом и золь-гель методом // Известия РАН. серия физическая, 2020, том 84, № 9, С. 1282 – 1285
85. Zahedi F., Spray Pyrolysis Deposition of ZnO Thin Films from Zinc Chloride Precursor Solution at Different Substrate Temperatures / F. Zahedi, R. S. Dariani, S. M. Rozati // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), - V.28m – I. 1, - P. 110–114, - 2015
86. Nassiba A., Effect of precursors on structural, optical and surface properties of ZnO thin film prepared by spray pyrolysis method: efficient removal of Cu (II) from wastewater / A. Nassiba, B. Abderrhmane, C. Boudiaf // Transition Metal Chemistry, - I. 49, - P. 39–51, - 2024
87. Afify H.H., Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / H.H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian // Jornal of materials science: materials in electronics, - V. 2, - P. 152-156, - 1991

88. Dhanapandian S., Effect of deposition parameters on the properties of TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis / S. Dhanapandian, A. Arunachalam, C. Manoharan // J. Sol-Gel Sci Technol, - 2015
89. Ugalde-Reygadas M., Cu₂O thin films deposited by spray pyrolysis using diethanolamine and L-ascorbic acid as reducing agents / M. Ugalde-Reygadas, V.D. Moreno-Regino, C.G. Torres-Castanedo // Materialstoday, - V. 32, - I. 103999, 2022
90. 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.
91. Beverskog B. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 °C / B. Beverskog, I. Puigdomenech // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39. – No. 1. – P. 107 – 114.
92. Theopolina A., Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol–gel methods / A. Theopolina, S. D. Likius, U. Veikko// Crystals, - V. 10, - I. 132, - 2020
93. Зарецкая Е.П., Структурные свойства пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом / Е.П. Зарецкая, А.В. Семченко, Р.Л. Юшканес и др. // Физика и техника полупроводников, - Т. 49, - В. 10, - 2015
94. Z. Starowicz, Materials studies of copper oxides obtained by low temperature oxidation of copper sheets / Starowicz Z., Gawlinska–Neczek K., Socha R.P. // Materials Science in Semiconductor Processing, - V. 121, - I. 105368, - 2021
95. L. Shao-Kuan, Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation / Shao-Kuan L., Hsiu-Ching H., Wei-Hsing T. // Materials Research, - V. 19, - I. 1, - P. 51-56, - 2016
96. V.M. Adriana, A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route / Adriana Veloso Maciel, Wagner da Nova Mussel, Vanya Márcia Duarte Pasa // Materials Sciences and Applications, - V. 1, - P. 279 - 284, - 2010

97. P. Seonhee, Oxidation Temperature Effects on ZnO Thin Films Prepared from Zn Thin Films on Quartz Substrates / Seonhee P., Younggyu K., Jae-Young L. // J. Nanosci. Nanotechnol. - V. 15, - N. 11, - 2015

98. 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

99. Пермяков Д.С. // Исследование мемристорных структур на основе оксидов меди и олова / Д.С. Пермяков, А.В. Строгонов, НТБ Электроника №7 (00228) 2023 г.

100. Пермяков Д. С. Синтез и исследование структур Cu/Cu₂O, созданных методом электрохимического осаждения // Твердотельная электроника, микроэлектроника и нанoeлектроника. Межвузовский сборник научных трудов. – Воронеж, 2018. – С. 56–62.

101. Патент на полезную модель № 204768 Российская Федерация, МПК H01L 31/0224 (2006.01). Многослойный солнечный элемент на основе металлооксидов Cu₂O, ZnO: № 2020135447: заявлен 27.10.2020: опубликован 09.06.2021 / Полковников В.Е., Пермяков Д.С., Белых М.А., Рембеза С.И.; ВГТУ

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «НИИЭТ»

П.П. Куцько

2024 г.



АКТ № 111/3 от 31.05.24

о реализации в АО «НИИЭТ» результатов диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук «Функциональные
металлооксидные плёнки, синтезированные жидкостными методами»
Пермякова Дмитрия Сергеевича

Комиссия в составе:

Семейкин И.В. – технический директор;

Цоцорин А.Н. – начальник отдела;

Марченко О.В. – начальник отдела;

Куршев П.Л. – начальник лаборатории;

установила, что результаты диссертационных исследований Пермякова
Дмитрия Сергеевича в виде:

- модель роста диэлектрических плёнок (функциональных покрытий) с
учётом эффекта самотравления;
- метод нанесения диэлектрического покрытия при помощи метода
спрей-пиролиза;

опробованы АО «НИИЭТ» в рамках исследований и оптимизации
производственных технологических процессов.

Председатель комиссии:

Члены комиссии:

И.В. Семейкин

А.Н. Цоцорин

О.В. Марченко

П.Л. Куршев

Приложение Б

Лабораторный регламент технологического процесса изготовления пленок ZnO для планарных мемристорных матриц с фотодиодным селектором

Цель лабораторного регламента

Цель лабораторного регламента – определение порядка лабораторных операций, позволяющих изготавливать низкоомные прозрачные плёнки оксида цинка применительно к планарным мемристорным матрицам. Последовательность основных технологических операций регламента показана на рисунке 1П.

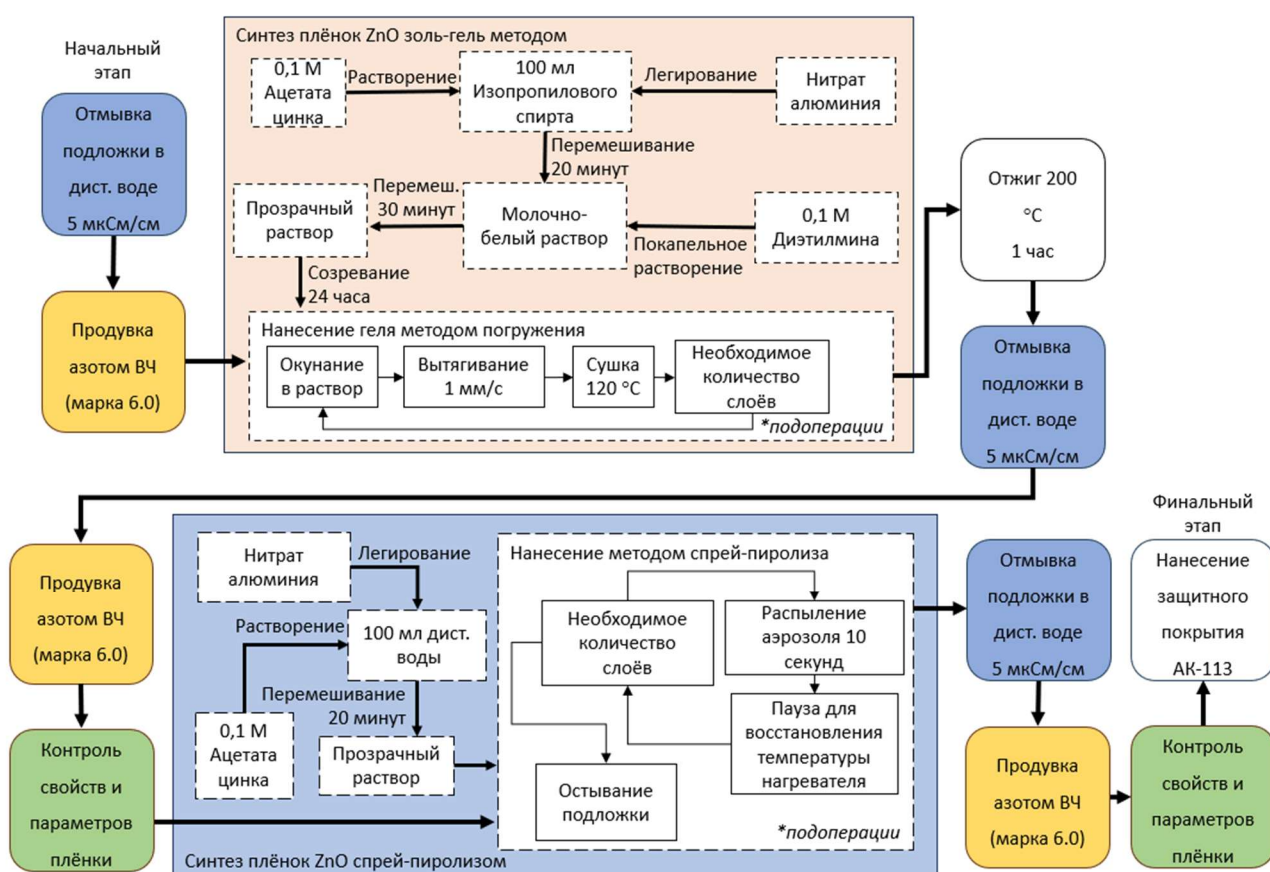


Рисунок 1П - Последовательность основных технологических операций.

1. Отмывки подложки в дистиллированной воде

Описание процесса

Данная операция необходима для очистки от загрязнений подложки с заранее созданной структурой для дальнейшего нанесения ZnO.

Перечень оборудования

- Ультразвуковая ванна (SP-18 Lab серии УЗВ НП)
- Вытяжной шкаф (LAMSYSTEMS ШВ-"Ламинар-С"-1.8 или аналог)
- Оптический микроскоп (Olympus BX53)
- Сушильный шкаф (Climcontrol ШС 30/250-1500-Л Top)
- Термометр и термopаpa для контроля температуры

Материалы

- Дистиллированная вода (5 мкСм/см)
- Перчатки нитриловые
- Фильтровальной бумага

Технологические режимы

- Температура воды: 30 – 50 °C
- Частота УЗ – очистки: 40 кГц
- Время очистки: 15 минут

Порядок выполнения операций

1.1 Подготовка

- Проверьте чистоту ультразвуковой ванны и наличие дистиллированной воды.
- Если ванна использовалась ранее, очистите ее, чтобы исключить загрязнение подложек.

- Убедитесь, что подложка подготовлена к погружению (удалите крупные загрязнения вручную при необходимости).

1.2 Заполнение ванны водой

- Наполните ультразвуковую ванну дистиллированной водой. Уровень воды должен быть достаточным, чтобы полностью покрывать подложки.
- Используйте кассету, чтобы избежать прямого контакта подложки с дном ванны.

1.3 Предварительный прогрев и дегазация

- Включите ультразвуковую ванну для предварительного прогрева воды до температуры 30 - 50 °C.
- Проведите дегазацию воды: включите ультразвуковую ванну на 5–10 минут без подложек. Это удалит пузырьки воздуха, которые могут мешать равномерной очистке.

1.4 Погружение подложки

- Аккуратно поместите подложки в кассету, чтобы избежать механических повреждений.
- Погрузите кассету с подложками в ванну с водой, убедившись, что она полностью покрыта жидкостью.

1.5 Ультразвуковая очистка

- Установите частоту очистки на 40 кГц.
- Мощность: минимальная, чтобы не повредить поверхность.
- Запустите ультразвук на 15 минут.

1.6 Промывка после ультразвука

- Достаньте подложки из ванны и промойте её в свежей порции дистиллированной воды.

- Убедитесь, что на поверхности нет остатков загрязнений.

1.7 Сушка

- Аккуратно удалите лишнюю воду с поверхности с помощью фильтровальной бумаги.
- Поместите подложку в сушильный шкаф или дайте ей высохнуть на воздухе в чистом помещении.

1.8 Проверка результата

- Осмотрите подложку под микроскопом или с помощью другого подходящего метода контроля чистоты.
- Если загрязнения остались, повторите процесс или используйте дополнительный метод очистки.

1.9 Очистка ванны

- После завершения работы слейте воду из ультразвуковой ванны.
- Очистите внутреннюю поверхность ванны мягкой тканью и промойте её дистиллированной водой.

2. Продувка подложки азотом.

Описание процесса

Данная операция необходима для удаления пыли, мелких частиц и влаги с поверхности подложки с помощью азота высокой чистоты (марка 6.0).

Перечень оборудования

- Вытяжной шкаф (LAMSYSTEMS ШВ-"Ламинар-С"-1.8 или аналог)
- Редукторы (0,5–2 бар)
- Фильтры
- Перчатки нитриловые

- Антипылевой халат

Материалы

- Азот ВЧ марка 6.0

Технологические режимы

- Давление: 0,5 - 2 Бар
- Поток газа: 10 - 30 л/мин
- Угол обдува: 30 - 45°
- Расстояние до подложки: 5 - 10 см

Порядок выполнения операций

2.1 Подготовка оборудования и материалов

- Убедитесь в наличии баллона с азотом марки 6.0.
- Проверьте соединения, редуктор, и наличие фильтров для удаления примесей и влаги.
 - Настройте рабочее давление азота (обычно 0,5 - 2 Бар, в зависимости от типа подложки и необходимости).
 - Убедитесь, что используется антистатический пистолет (при необходимости).
 - Используйте чистую зону (вытяжной шкаф или чистую комнату).
 - Убедитесь в отсутствии загрязнений вокруг рабочего места.
 - Наденьте чистые перчатки и антипылевой халат (или другое защитное оборудование, рекомендованное для работы с подложками).

2.2 Подготовка подложки

- Осмотрите подложку на наличие крупных загрязнений или видимых дефектов.

- Если есть видимые частицы или пятна, удалите их механически (например, с помощью мягкой салфетки, смоченной дистиллированной водой или изопропиловым спиртом).

- Убедитесь, что подложка сухая и готова к продувке.

2.3 Настройка подачи азота

- Включите подачу азота и проверьте, что поток стабильный и чистый.

- Установите оптимальный поток газа (10 - 30 л/мин).

2.4 Процесс продувки

- Удерживайте подложку с помощью чистого держателя или пинцета (если это допустимо для вашего типа подложки).

- Направьте струю азота под углом 30 - 45° к поверхности подложки.

- Держите наконечник пистолета или трубки подачи азота на расстоянии 5–10 см от подложки.

- Медленно перемещайте поток азота по всей поверхности подложки, начиная с одного края и переходя к другому.

2.5 Проверка чистоты

- После продувки проверьте подложку под микроскопом.

- Убедитесь, что отсутствуют частицы и остатки влаги.

2.6 Повторная продувка (при необходимости)

- Если загрязнения остались, повторите процесс продувки.

- При повторных попытках проверьте чистоту рабочей зоны и оборудования подачи газа.

2.7 Завершение процесса

- Переместите очищенную подложку в контейнер или на чистую поверхность, предназначенную для хранения.

- Отключите подачу азота, закройте баллон и проверьте герметичность системы.

2.8 Очистка рабочей зоны

- Убедитесь, что рабочая зона остаётся чистой после завершения процесса.
- Проверьте фильтры и соединения системы подачи азота, если процесс проводится регулярно.

3. Нанесения слоя плёнки ZnO золь-гель методом

Описание процесса

Подготовка подложки, приготовление золь-гель раствора, созревание раствора, процесс нанесения ZnO золь-гель методом на автоматизированной установке погружения DipMax8, промывка и контроль качества плёнки.

Перечень оборудования

- Установка погружения (DipMax8)
- Стеклянная тара 150 мл для подготовки раствора
- Вытяжной шкаф (LAMSYSTEMS ШВ-"Ламинар-С"-1.8 или аналог)
- Оптический микроскоп (Olympus BX53)
- Пипетки и мерные цилиндры
- Сушильный шкаф (Climcontrol ШС 30/250-1500-Л Top)
- Термометр и термопара для контроля температуры
- Перчатки нитриловые

Материалы

- Подложка: пластина оксида алюминия и заранее созданной структурой
- Пластины свидетели: стекло площадью $76 \cdot 26 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм
- Ацетат цинка $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ЧДА
- Нитрат алюминия $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ЧДА

- Изопропиловый спирт ХЧ
- Диэтиламин ЧДА
- Раствор для промывки (дистиллированная вода)

Технологические режимы

- Температура раствора: КТ.
- Скорость вытягивания подложки: 1 мм/с.
- Температура сушки 120 °С.
- Время сушки: 5 мин.
- Время остывания: 3 мин.
- Количество слоёв: 10.

Порядок выполнения операций

3.1 Приготовление лигатуры

- Подготовьте тару объёмом до 150 мл.
- Заполните тару 100 мл изопропилового спирта.
- Растворите в изопропиловом спирте 0,1 М (3,75 г) нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).
- Перемешивайте раствор 30 минут на магнитной мешалке.

3.2 Приготовление золь-гель раствора

- Налейте 100 мл изопропилового спирта в стеклянную тару для приготовления раствора.
- Растворите 0,1 М (2,195 г) ацетат цинка в 100 мл изопропилового спирта.
- Добавьте в раствор 1 мл раствора лигатуры.
- Перемешайте раствор на магнитной мешалке в течение 15 минут при КТ.
- По капельно (0,1 мл/с) добавьте 1 мл (0,1 М) диэтиламина.
- Перемешивайте раствор 30 минут.
- Выдержите раствор 24 часа.

3.3 Подготовка и настройка установки погружения

- Убедитесь, что установка погружения готова к работе.

- Закрепите подложки в держатель установки, как это показано на рисунке

2П. Закрепите пластины свидетели в передней и задней части держателя.

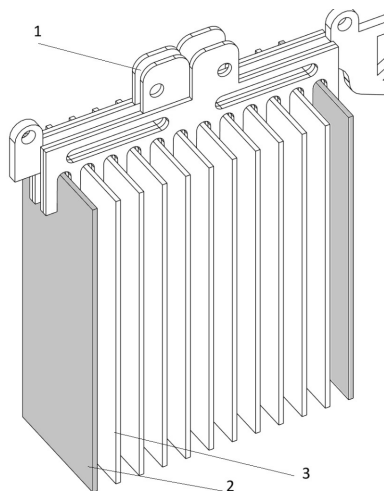


Рисунок 2П – Подложки в держателе установки DipMax8: 1- держатель, 2 – пластины свидетель, 3 – подложки (до 12 за раз)

- Установите специализированную тару с созревшим золь-гель раствором в установку, как показано на рисунке 3П.

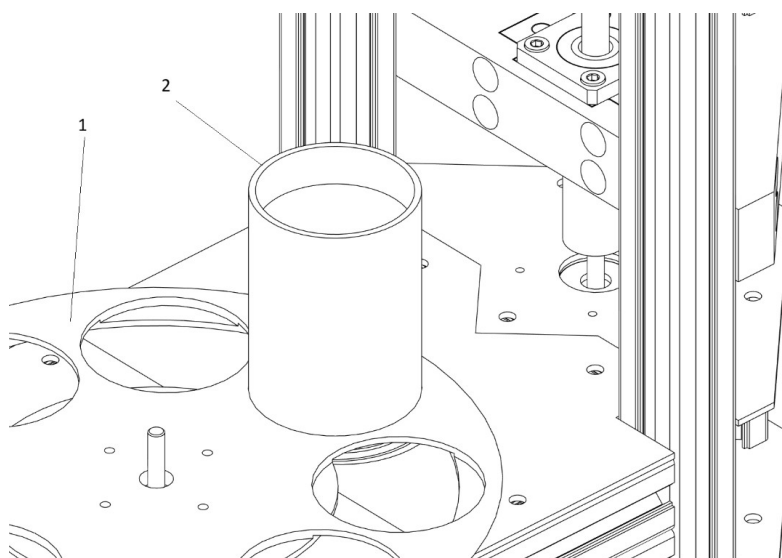


Рисунок 3П – Тара с золь-гель раствором в установке DipMax8: 1 – держатель и сменный механизм растворов установки, 2 – тара с раствором

- Настройка параметров осуществляется при помощи внешнего планшета, подключенного к установке, через интерфейс (рисунок 4П).

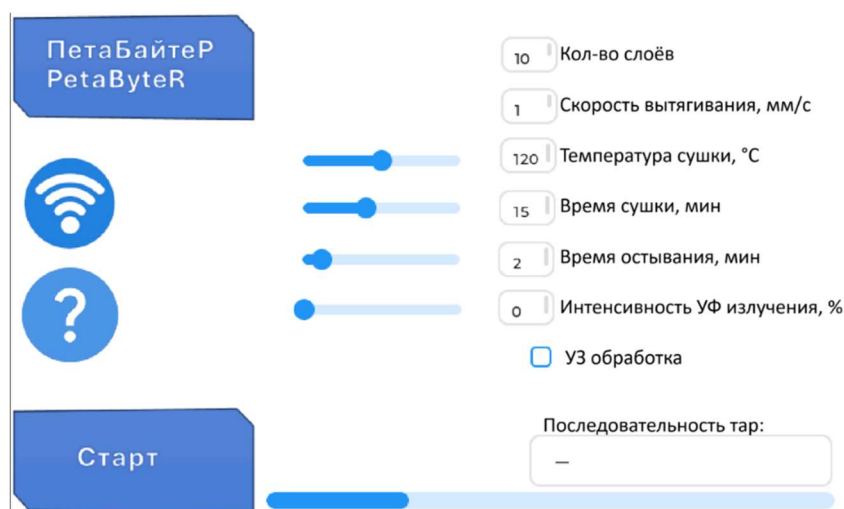


Рисунок 4П – Внешний вид интерфейса установки DirMax8

- Задайте количество слоёв равное 10.
- Настройте скорость вытягивания подложки в 1 мм/с.
- Установите температуру нагревателя установки на 120 °C.
- Задайте время сушки 15 мин.
- Задайте время остывания 2 мин.
- УФ излучение, ультразвуковая обработка и перемешивание раствора в данном процессе не используются.

3.4 Процесс нанесения ZnO

- Включите установку нажатием кнопки «СТАРТ» и дождитесь достижения заданной температуры нагревателя.
- После окончания процесса нагрева нагревателя автоматически начнется процесс нанесения.
- Контролируйте правильность работы установки, при необходимости её работу можно поставить на паузу на любом из этапов, коротким нажатием кнопки «СТОП» и полностью завершить процесс нанесения длительным нажатием.

3.5 Безопасность

- Работайте в лабораторном шкафу.
- Используйте защитные перчатки и очки.
- Соблюдайте правила работы с летучими органическими соединениями.

4. Отжиг пленок

Описание процесса

Отжиг пленок ZnO для удаления остаточных растворителей, улучшения кристаллической структуры.

Перечень оборудования

- Муфельная печь (BR-12N-8).
- Кварцевые держатели.
- Металлические щипцы.
- Термостойкие перчатки.

Материалы

- Аргон ВЧ

Технологические режимы

- Температура отжига: 200 °С.
- Время отжига: 1 час.
- Расход аргона: 1 – 5 л/мин

Порядок выполнения операций

4.1 Подготовка оборудования и материалов

- Проверьте рабочее состояние муфельной печи, убедитесь в её чистоте.
- Убедитесь, что температура печи настроена и может поддерживаться на уровне 200 °С.

- Проверьте исправность термопары и системы контроля температуры.
- Убедитесь, что пленки полностью высушены перед помещением в печь (при необходимости проведите предварительную сушку при 60–120 °С).
- Поместите пленки на чистую термостойкую кварцевую лодочку исключаящую реакцию материала пленки с подложкой.
- Избегайте перекрытия пленок, чтобы обеспечить равномерный нагрев.
- Используйте перчатки и антипылевой халат для предотвращения загрязнения пленок.
- Обеспечьте чистую и свободную от пыли рабочую поверхность.

4.2 Настройка процесса отжига

- Установите рабочую температуру печи на 200 °С.
- Запустите нагрев и подождите, пока температура стабилизируется (15 - 30 минут).
- Убедитесь, что температура равномерна по всему рабочему пространству (проверяется с помощью встроенных датчиков или внешнего термометра).
- Если отжиг проводится в контролируемой атмосфере (например, инертный газ, кислород), подключите систему подачи газа.
- Установите требуемый расход аргона (обычно 1 - 5 л/мин для инертной среды).
- Убедитесь в отсутствии утечек газа.

4.3 Процесс отжига

- Аккуратно поместите подложки с пленками в муфельную печь с помощью металлических щипцов.
- Расположите подложки так, чтобы обеспечить равномерный прогрев (не менее 1–2 см между образцами).
- Запустите процесс отжига при 200 °С на 1 час.
- Следите за температурой и временем с помощью системы контроля печи.

- Для более точного контроля, фиксируйте изменения температуры и параметры процесса в журнале.
- По завершении времени отжига отключите нагрев.
- Дайте пленкам остыть внутри печи до температуры менее 100 °С, чтобы предотвратить термоудар.

4.4 Охлаждение и извлечение пленок

- Дождитесь, пока температура печи опустится до уровня, безопасного для извлечения образцов.
- Если отжиг проводился в инертной атмосфере, отключите подачу газа после завершения процесса.
- С помощью термостойкого пинцета или держателя аккуратно извлеките подложки с пленками.
- Поместите образцы на чистую поверхность или в контейнер для дальнейшего анализа.

4.5 Очистка оборудования

- После охлаждения печи убедитесь в её чистоте.
- Удалите остатки возможных загрязнений (например, пыли или отложений) мягкой тканью.
- Запишите данные о проведенном процессе в журнал оборудования.

4.6 Отмывка плёнки после отжига

- Осуществите повторную отмывку подложки с нанесённой плёнкой согласно пункту 1 регламента.

4.7 Продувка плёнки азотом

- Осуществите повторную сушку подложки с нанесённой плёнкой согласно пункту 2 регламента.

5. Контроль качества плёнки

Описание процесса

Промежуточный контроль качества необходим для проверки свойств изготавливаемой плёнки.

Перечень оборудования

- Интерференционный микроскоп МИИ-4
- Четырехзондовая установка измерения удельного сопротивления (ВИК-УЭС).
- Ультрафиолетовая лампа 365 нм.
- Спектрофотометр (СПЕКС ССП-715-М).
- Рентгеновский дифрактометр (Bruker D2 PHASER)

Нормативные значения основных характеристик

Таблица 1Б – Нормативные характеристики плёнки ZnO (золь-гель)

Ширина запр. зоны ΔE_g , эВ	Удельное сопр. ρ , Ом·см	Опт. проз. T, %	Размер зерна d, нм	Шероховатость ΔR , нм	Напряжение холостого хода U_{xx} , мВ	Ток короткого замыкания, I_{kz} , мкА
3,25	51	86	13	60	300	1

Порядок выполнения операций

5.1 Визуальный осмотр

- Проведите визуальный осмотр пленок под микроскопом МИИ-4 на наличие дефектов, трещин или цветов побежалости.

5.2 Контроль шероховатости и толщины плёнки

- Осуществите контроль шероховатости и толщины плёнки при помощи МИИ-4. По формуле:

$$D = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1}$$

Где:

D – толщина плёнки или её шероховатость (мкм);

λ – длина волны лампы МИИ-4 (0,55 мкм);

N_1, N_2, N_3, N_4 -относительное положение интерференционных полос.

- Толщина плёнки измеряется на пластине свидетеле и должна быть равна 200 нм с отклонением не более 2%.

- Шероховатость плёнки измеряется на подложке со структурой должна составлять не более 80 нм.

5.3 Контроль электрических свойств.

- Измерьте удельное электрическое сопротивление в нижней и верхней части пластины свидетеля по четырехзондовому методу и должно соответствовать 50 Ом·см с отклонением не более 5%.

- Проверьте наличие напряжение холостого хода и тока короткого замыкания на 10 ячейках мемристорной матрицы под УФ излучением (365 нм, 1 Вт/см²), средний ток ячеек должен составлять не менее 1 мкА, а напряжение холостого хода 300 мВ с отклонением не более 10%

5.4 Контроль оптических характеристик плёнки

- Проконтролируйте прозрачность изготовленных плёнок в видимом диапазоне на спектрофотометре. Прозрачность в диапазоне от 400 до 1100 нм должно быть не менее 80%.

5.5 Рентгеновская дифрактометрия

- Отрежьте часть пластины свидетеля с плёнкой ZnO и поместите её в рентгеновский дифрактометр.

- Запустите процесс измерения.

- По окончанию измерения рассчитайте размер кристаллитов с использованием автоматических алгоритмов или формулы Шеррера.

6. Напыление плёнки ZnO методом спрей-пиролиза

Описание процесса

Подготовка подложки, приготовление раствора, настройка оборудования для спрей-пиролиза, процесс нанесения ZnO на автоматизированной установке спрей-пиролиза УСП-3, промывка и контроль качества покрытия.

Перечень оборудования

- Установка для спрей-пиролиза (УСП - 3)
- Ультразвуковая ванна (для подготовки раствора)
- Вытяжной шкаф (LAMSYSTEMS ШВ-"Ламинар-С"-1.8 или аналог)
- Оптический микроскоп (Olympus BX53)
- Пипетки и мерные цилиндры
- Сушильный шкаф (Climcontrol ШС 30/250-1500-Л Top)
- Термометр и термопара для контроля температуры

Материалы

- Подложка: стекло или другой подходящий материал
- Ацетат цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ЧДА
- Нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ЧДА
- Дистиллированная вода

Технологические режимы

- Температура подложки: 300°C
- Скорость подачи раствора: 3 мл/мин
- Расстояние между соплом и подложкой: 40 см
- Время нанесения: 5 минут

- Скорость перемещения сопла: 1000 мм/с

Порядок выполнения операций

6.1 Подготовка подложки

- Визуально осмотрите подложки на наличие загрязнений, сколов, царапин, цветов побежалости.

- Откройте дверцу установки УСП-3.

- Установите подложки на нагревателе установки спрей-пиролиза. Располагайте подложки плотно друг к другу максимально близко к центру, не помещайте подложки ближе, чем на 2 см к краю нагревательной поверхности. Используйте пластины свидетели для контроля качества наносимого покрытия, рекомендуется размещать пластины свидетели в шахматном порядке с рабочими подложками (рисунок 5П).

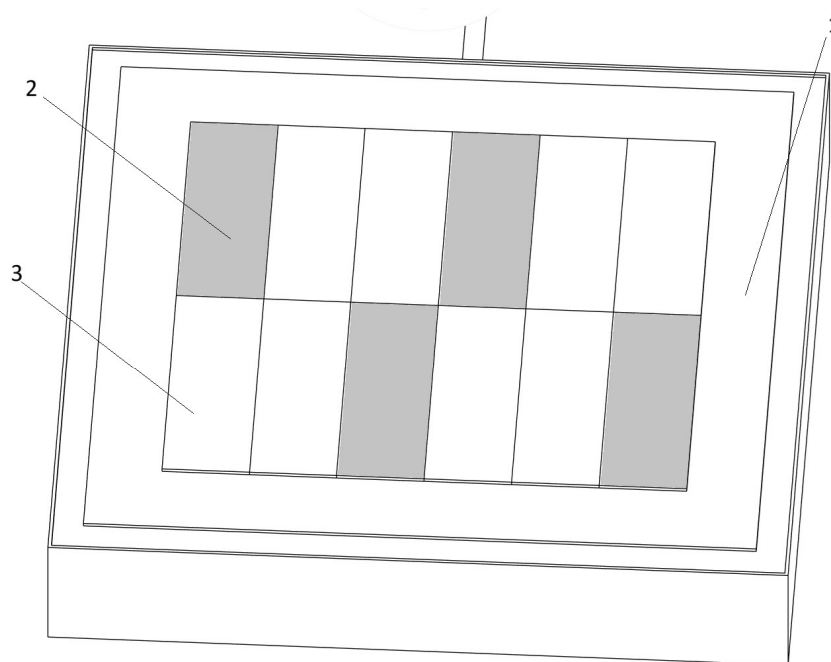


Рисунок 5П – Расположение подложек на нагревателе: 1 – нагреватель; 2 – пластина свидетель; 3 – подложка со структурой.

- Закройте дверцу установки УСП-3.

6.2 Приготовление лигатуры

- Подготовьте тару объёмом до 150 мл.
- Заполните тару 100 мл дистиллированной воды.
- Растворите в дистиллированной воде 0,1 М (3,75 г) нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).
- Перемешивайте раствор 30 минут на магнитной мешалке.

6.3 Приготовление раствора

- Растворите 0,1 М ацетат цинка (2,195 г) в 100 мл дистиллированной воды.
- Перемешайте раствор до 10 минут полного растворения солей.
- Процедите раствор через фильтр для удаления нерастворимых частиц.
- Добавьте 1 мл лигатуры в раствор для легирования ZnO алюминие.

6.4 Настройка оборудования для спрей-пиролиза

- Убедитесь, что установка для спрей-пиролиза чистая и готова к работе.
- Установите сопло на расстоянии 40 см от подложки.
- Установите температуру подложки на 300°C.
- Настройте давление равным 3,1 Бар.
- Установите количество слоёв равным 100.
- Установите скорость перемещения сопла в 1000 мм/с.



Рисунок 6П – Интерфейс для контроля параметров процесса спрей-пиролиза

6.5 Процесс нанесения ZnO

- Заправьте готовый раствор во внешний бак установки УСП-3.
- Убедитесь, что установка готова к работе и её дверца плотно закрыта.
- Включите установку нажатием кнопки «СТАРТ» и дождитесь достижения заданной температуры подложки.
- По окончании нагрева нагревателя напыление начнется автоматически.
- Контролируйте равномерность распыления и покрытие подложки.

6.6 Окончание процесса спрей-пиролиза.

- Убедитесь, что установка закончила процесс напыления и система вентиляции удалила аэрозоль из рабочего объема установки.
- Если процесс был остановлен досрочно, то нажмите кнопку «СТОП» до срабатывания системы вентиляции.
- Подождите остывания нагревателя и подложек до температуры менее 100 °С.
- Откройте дверцу установки УСП-3.
- Заберите подложки со структурами и пластины свидетели.
- Очистите бак и рабочий объем установки.

6.7 Отмывка плёнки после отжига

- Осуществите повторную отмывку подложки с нанесённой плёнкой согласно пункту 1 регламента.

6.8 Продувка плёнки азотом

- Осуществите повторную сушку подложки с нанесённой плёнкой согласно пункту 2 регламента.

6.9 Контроль качества изготовленных плёнок

- Осуществите повторный контроль качества плёнки согласно пункту 5 регламента.

- Нормативные значения основных характеристик для плёнки ZnO
изготовленной спрей-пиролизом приведены в таблице 2Б

Таблица 2Б – Нормативные характеристики плёнки ZnO (спрей-пиролиз)

Ширина запр. зоны ΔE_g , эВ	Удельное сопр. ρ , Ом·см	Опт. проз. Т, %	Коэффициент поглощения α , см ⁻¹	Размер зерна d, нм	Шероховатость ΔR , нм	Напряжение холостого хода U_{xx} , мВ	Ток короткого замыкания, $I_{кз}$, мкА
3,25	855	73	6670	11	33	260	10

6.10 Безопасность

- Работайте в лабораторном шкафу.
- Используйте защитные перчатки и очки.
- Соблюдайте правила работы с летучими органическими соединениями.

7. Нанесение защитного покрытия

Описание процесса

Создание защитного покрытия для пленок ZnO с использованием лака АК-113 с целью предотвращения окисления, повреждений и улучшения стабильности пленки.

Перечень оборудования

- Вытяжной шкаф (LAMSYSTEMS ШВ-"Ламинар-С"-1.8 или аналог)
- Оптический микроскоп (Olympus BX53)
- УСП – 3

Материалы

- Лак АК-113 (проверить срок годности и однородность состава).
- Растворитель (при необходимости разбавления лака, например, этиловый спирт или растворитель Р-5).

Технологические режимы

- Температура подложки: 100°C
- Скорость подачи раствора: 3 мл/мин
- Расстояние между соплом и подложкой: 30 см
- Время нанесения: 5 минут
- Скорость перемещения сопла: 1000 мм/с

Порядок выполнения операций

7.1 Подготовка оборудования и материалов

- Обеспечьте чистую рабочую зону, свободную от пыли и загрязнений.
- Наденьте защитную одежду: перчатки, очки и маску.

7.2 Подготовка подложек с пленкой ZnO

- Осмотрите поверхность пленки под микроскопом для проверки отсутствия загрязнений.

7.3 Подготовка лака АК-113

- Перед использованием проверьте однородность лака. При наличии осадка размешайте до полной однородности.
- При необходимости разбавьте лак растворителем до требуемой вязкости (ориентировочно 1:1 или 1:2 в зависимости от метода нанесения).
- Пропустите лак через мелкопористый фильтр (например, 0,45 мкм) для удаления возможных частиц и комков.

7.4 Нанесение защитного покрытия

- Используйте УСП-3 равномерного нанесения тонкого слоя лака.
- Установите расстояние распыления 30 см от поверхности пленки.
- Заправьте разбавленный лак в установку УСП-3.
- Поместите плёнки ZnO в рабочую зону
- Установите режим напыления в 100 с, с перерывом каждые 10 секунд

- Запустите установку нажатием кнопки «СТАРТ»
- Дождитесь окончания напыления
- Остановите напыление проверьте равномерность покрытия.
- После нанесения оставьте пленку в вытяжном шкафу на 10–15 минут для испарения растворителя.

7.5 Отверждение покрытия

- Переместите пленку с нанесённым лаком в сушильный шкаф, предварительно разогретый до температуры 120–150 °С.
- Удерживайте при данной температуре в течение 30.
- После отверждения дайте пленке остыть до комнатной температуры в сушильном шкафу или в чистой зоне.

7.6 Контроль качества

- Проверьте равномерность покрытия под микроскопом.
- Убедитесь в отсутствии пузырей, трещин или дефектов.
- Используйте профильметр или другой инструмент для измерения толщины защитного слоя.
- Толщина покрытия должна соответствовать техническим требованиям (обычно 1–5 мкм).
- Проведите тест на адгезию (например, методом надреза или скотча) для проверки прочности сцепления лака с пленкой.

7.7 Очистка оборудования

- Очистите установку УСП-3 с помощью растворителя, пока лак не затвердел.
- Проверьте чистоту рабочего места и удалите остатки лака.