УДК 535.37

С. В. КОЛЕБОШИН, В. Я. КОЛЕБОШИН, Г. Г. ЧЕМЕРЕСЮК

Одесский национальный университет им И. И. Мечникова

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПРОВОДИМОСТИ В ОКИСНЫХ ПЛЕНКАХ АЛЮМИНИЯ

Изучена частотная зависимость проводимости окисных пленок алюминия в атмосфере различной влажности, а также зависимость проводимости от приложенного электрического смещения.

Показано, что проводимость в исследуемых структурах осуществляется прыжками электронов по локализованным примесным состояниям, имеющим адсорбционную природу. Рассчитан ряд параметров окисных пленок, таких, как разность потенциалов внутри пор и поверхностная плотность заряда в них.

Введение

Проводились исследования структур $Al—Al_2O_3—SnO_2$, получаемых согласно методике, описанной в работе [1]. Ранее показано [2], что Al_2O_3 обладает значительной пористостью, величина которой определяется режимом изготовления образцов.

Как известно [1], в структурах $Al—Al_2O_3—SnO_2$ генерируется ЭДС, если их поместить в атмосферу паров водородосодержащих соединений. Величина протекающего тока определяется не только составом окружающей атмосферы, но и температурой.

Авторами [1] отмечено, что окисные соединения способствуют диссоциации адсорбируемых молекул (например, воды), а также то, что эти продукты диссоциации обладают различной подвижностью. При этом в процессе проводимости определяющую роль играют как продукты диссоциации адсорбируемых молекул, так и электроны. Помимо этого, исследования пленок Al_2O_3 в вакууме показали, что при низкой концентрации адсорбируемых молекул величина проводимости значительно (на несколько порядков) меньше проводимости во влажной атмосфере. Все эти факты позволили предположить, что определяющую роль в процессах генерации ЭДС в исследуемых образцах играют поры, в которых происходят адсорбция и диссоциация молекул окружающей атмосферы. Однако следует отметить, что механизм протекания заряда в порах изучен не полностью.

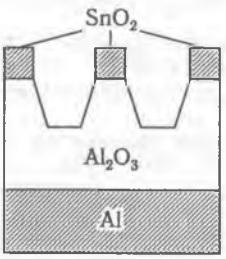

Рис. 1. Схематическое изображение исследуемых структур

С целью исследования механизма переноса заряда, а также количественного описания вклада ионов и электронов в процесс протекания тока, необходимо провести измерения зависимости проводимости от частоты подаваемого на образец переменного сигнала при различных значениях влажности окружающей атмосферы. В предыдущих исследованиях поры в Al_2O_3 рассматриваются как образования цилиндрической формы, но в действительности, как показано Закгеймом, они представляют собой усеченные конусы (см. рис. 1). Следовательно внутри пор, как показывают теоретические расчеты, представленные ниже, существует дополнительное электрическое поле. Определение его величины внутри пор, а также влияние этого поля на процессы проводимости и запасания заряда также представляют собой интерес и требуют изучения, т. к. исходя из них, можно рассчитать такие параметры образцов, как поверхностная плотность и концентрация носителей заряда.

2. Исследование частотной зависимости проводимости

Проведение измерений электропроводности как функции частоты переменного электрического поля позволяют дать ответ на вопрос о доминирующем механизме проводимости. При этом проводимость σ должна изменяться по-разному, в зависимости от того, осуществляется ли движение зарядов по распространенным состояниям или прыжками по локализованным состояниям. В первом случае, проводимость не зависит от частоты, по крайней мере, в области частот до 10^8 *Гц*. Если же проводимость осуществляется прыжками по локализованным состояниям, то она должна расти с частотой.

Согласно Остину и Мотту [3]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 kT[N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega \left| \ln\left(\frac{\nu_f}{\omega}\right)\right|^4, \qquad (1)$$

где $\nu_f \approx 10^{13}$ *Гц* — фононная частота, $1/\alpha$ — эффективный радиус волновой функции, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, E_F — энергия Ферми.

Приведенное выше выражение можно аппроксимировать формулой:

$$\sigma(\omega) \approx \text{const}\ \omega^s, \qquad (2)$$

где s определяется как $d(\ln\sigma(\omega))/d(\ln\omega)$ и задается выражением:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(\nu_f/\omega)}. \qquad (3)$$

© С. В. Колебошин, В. Я. Колебошин, Г. Г. Чемересюк, 2002

Т. к. $s < 1$, то при прыжковой проводимости зависимость $\sigma(\omega)$ должна быть сублинейной.

Экспериментальные зависимости $\sigma(\omega)$, в координатах, соответствующих уравнению (2), представлены на рис. 2. Видно, что при низких частотах ($10^2...0{,}5 \cdot 10^4$ *Гц*) зависимость $\sigma(\omega)$ спрямляется. Таким образом, исходя из анализа частотных зависимостей, можно сделать вывод,

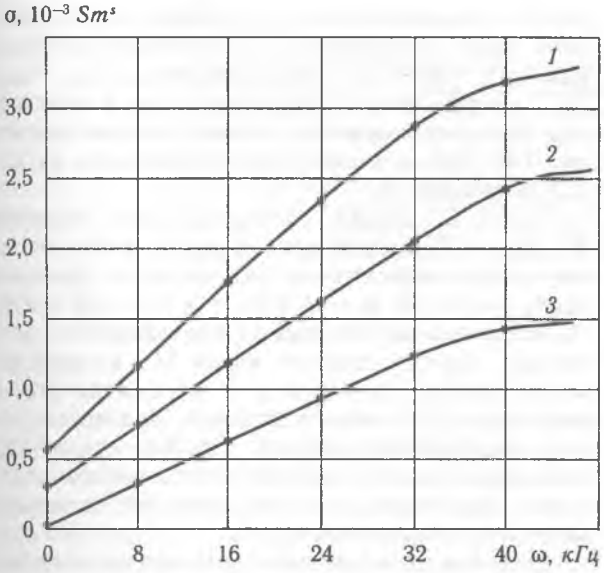

Рис. 2. Зависимость проводимости от частоты:

1 — 100% влажность; 2 — 75% влажность; 3 — 40% влажность

что проводимость осуществляется прыжками электронов по локализованным состояниям. Отклонение от линейности при высоких частотах можно объяснить следующим образом. Экспериментальные результаты позволяют допустить, что структура $Al—Al_2O_3—SnO_2$ описывается моделью Роуза, основным предположением которой является то, что примесные уровни распределены в некотором энергетическом интервале в запрещенной зоне. Наблюдаемое при низкой влажности отклонение от линейности при меньших частотах (рис. 2, кривая *3*) объясняется тем, что при невысокой концентрации центров захвата электронов, роль которых выполняют группы OH^-, проводимость прыжками по локализованным состояниям затруднена, т. к. перекрытие волновых функций электрона, находящегося на двух расположенных рядом локальных центрах, невелико. В то же время, при температурах порядка комнатной, процесс активационного перехода электронов в зону проводимости не может конкурировать с процессом накопления заряда на локальных центрах. Таким образом, при низких значениях влажности существенный вклад в проводимость вносит ионная компонента.

В пользу предложенного механизма свидетельствует также сильная зависимость величины электропроводности от влажности воздуха (см. рис. 2). Проводимость при 40% влажности отличается от проводимости при 100% влажности почти на порядок, что также характерно для проводимости по примесям.

3. Исследование зависимости проводимости от приложенного электрического смещения

Как уже говорилось выше, форму пор в Al_2O_3 следует полагать не цилиндрической, а считать их усеченными конусами, со следующими средними размерами: глубина 1 *мкм*, угол раствора 10°, больший радиус 0,5 *мкм*. В этом случае внутри пор будет существовать электрическое поле, направленное нормально к поверхности, распределение потенциала которого в наиболее общем виде определяется из выражения:

$$\varphi(\vec{r}) = \int_S \frac{\rho(\vec{r})\mathrm{d}S}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \qquad (4)$$

где $\rho(r)$ — плотность заряда, сосредоточенного на поверхности пор; r, r' — соответствующие радиус-вектора.

В общем случае выражение для плотности заряда не получено, т. к. для этого необходимо знать функцию распределения зарядов по глубине, учесть вклад дефектов, а также технологические особенности приготовления пленок. Однако в первом приближении можно полагать, что для конических пор плотность заряда зависит от глубины пор z следующим образом: $\rho(z) = \alpha z$, где α — параметр, учитывающий изменение заряда с глубиной. Радиус пор, в свою очередь, определяется выражением $\rho = \beta z$, где β — тангенс угла раствора конуса.

После математических преобразований из (4) получим выражение для разности потенциалов внутри пор:

$$\Delta\varphi = \beta^2\alpha\left|\left(\frac{z}{C} - \frac{A}{C}\right)\sqrt{A} + B\ln\left(C\sqrt{C^2z^2 + Az + A^2} + C^2z + A\right)\right|, \qquad (5)$$

где A, B и C — постоянные, учитывающие размеры пор.

Таким образом, если подавать на образец постоянное электрическое смещение, направленное нормально к поверхности то, в зависимости от знака этого смещения, можно либо увеличивать, либо уменьшать электрическое поле, являющееся суперпозицией внутреннего и внешнего полей. Снимая зависимость проводимости образцов от величины подаваемого на них напряжения можно добиться такой ситуации, когда при определенной величине электрического смещения и его полярности, внешнее поле полностью скомпенсирует внутреннее, и можно будет определить его значение.

Результаты измерений представлены на рис. 3. Как видно из зависимостей, в том случае, когда на алюминиевый электрод подавалось отрицательное электрическое смещение, величина проводимости с ростом величины смещения уменьшалась и, при напряжении 25 *В*, становилась равной нулю. В то же время, если на алюминиевый электрод подавалось положительное смещение, наблюдается увеличение проводимости с ростом напряжения.

Причиной, обуславливающей подобный ход зависимостей, является компенсация либо усиление (в зависимости от полярности электродов) внутреннего поля, приложенным внешним смещением, о которой говорилось выше. Т. о., исходя из полученных экспериментальных данных,

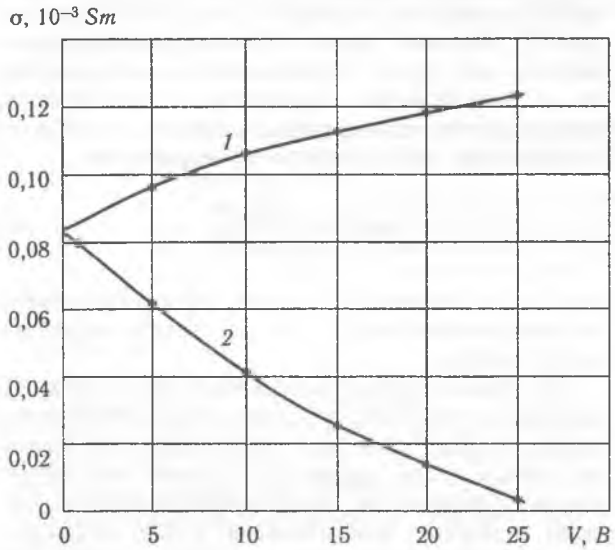

Рис. 3. Зависимость проводимости исследуемых образцов от величины поперечного электрического смещения:

1 — на Al-электроде «+»; *2* — на Al-электроде «–»

величина разности потенциалов внутри пор составляет 25 В.

Зная величину разности потенциалов, можно определить величину плотности заряда, сосредоточенного на поверхности пор и обусловленного их конической формой. Воспользовавшись соотношением (5), а также учитывая линейную зависимость плотности от глубины, получим:

$$\rho(z) = \frac{\Delta\varphi}{z\beta^2 X}, \qquad (6)$$

где X — выражение, стоящее в скобках формулы (5), зависящее от параметров A, B и C, определяющихся геометрическими размерами пор, а разность потенциалов, как говорилось выше, определена экспериментально. Подставляя численные значения в формулу (6), получаем для поверхностной плотности заряда на дне пор: $\rho \approx 10^{-3}$ *Кл/см*^{2}.

Расчет концентрации носителей заряда проводился в соответствии с законом Ома для исследуемых образцов, который имеет следующий вид:

$$E\sigma = -e\left|D_{H^+}\frac{d[H^+]}{dz} + D_{OH^-}\frac{d[OH^-]}{dz} + D_e\frac{d[n_e]}{dz}\right|, \qquad (7)$$

где E — напряженность внутреннего электрического поля, создаваемого продуктами диссоциации (H^+, OH^-); σ — проводимость; D_{H^+}, D_{OH^-}, D_e — коэффициенты диффузии ионов и электронов. Как уже говорилось выше, вкладом движения OH^- групп можно пренебречь из-за их малой подвижности.

Поле E можно рассчитать по формуле $E = \Delta\varphi/z$. Величина проводимости взята из ее частотной зависимости (в расчетах проводимость взята при $\omega = 10$ *kHz*, т. к. на этой частоте основными носителями заряда являются электроны). Значит вкладом ионов H^+ в проводимость можно пренебречь и рассматривать в выражении (7) лишь слагаемое, соответствующее электронному вкладу. Помимо этого, как говорилось выше, распределение зарядов полагается линейным и производную dn/dz можно заменить отношением n/z.

С учетом этих фактов выражение для концентрации электронов примет вид:

$$n_e = \frac{\Delta\varphi\sigma}{D_e e}. \qquad (8)$$

Коэффициент диффузии для электронов в исследуемых структурах $D_e = 10^{-3}$ *см*^{2}/*с*. Подставляя в формулу (8) значения $\Delta\varphi = 25$ *В*, $\sigma = 10^{-4}$ *см* и значение заряда электрона, получаем величину концентрации электронов в порах $n_e = 10^{16}$ см$^{-3}$.

Литература

1. *Михо В. В., Робул Ю. В., Тимофеева Е. Ю., Балабан А. П.* // Фотоэлектроника. — 2000. — № 9. — С. 34—36.
2. *Михо В. В., Робул Ю. В., Нафтулович М. К.* // Журнал прикладной спектроскопии. — 1998. — Т. 65, № 3. — С. 462—463.
3. *Мотт Н., Туз У.* // Успехи физических наук. — 1963. — Т. 63, № 4. — С. 691—728.