

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"  
Міністерства освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"  
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Королевич Любомир Миколайович

УДК 621.382

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

Обґрунтування вибору діелектрика та дослідження плівок діоксиду церію для  
МДН-структур

05.27.01 – Твердотільна електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня кандидат технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Любомир Королевич

Науковий керівник

Борисов Олександр Васильович, к.т.н., проф.

Київ - 2021

## АНОТАЦІЯ

*Королевич Л.М.* Обґрунтування вибору діелектрика та дослідження плівок діоксиду церію для МДН-структур. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – Твердотільна електроніка. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" Міністерства освіти і науки України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена розробці фізичних засад вибору діелектрика для МДН-структур з певною напівпровідниковою підкладкою та дослідженню плівок діоксиду церію як альтернативи плівкам діоксиду кремнію в структурах метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) з кремнієвою підкладкою.

МДН-структури є невід’ємними елементами сучасних мікросхем, таких як логічні схеми, елементи пам’яті та багато інших. Одним з найперших та найбільш поширених напівпровідникових матеріалів для МДН-приладів є кремній, головною перевагою якого є можливість отримання стійкого діелектрику на його поверхні – діоксиду кремнію. Отриманий на поверхні кремнію методом оксидування у сухому кисні шар діоксиду кремнію за своїми параметрами добре задовольняє вимогам до діелектрика МДН-структури.

Аналіз впливу діелектрика на електрофізичні параметри МДН-приладів на прикладі МДН-транзистора з індукованим каналом вказує на те, що майже всі параметри і характеристики транзистора залежать від властивостей діелектрика, зокрема напруга пробою, підпороговий струм, вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики. Використання діелектрика з вищою діелектричною проникністю ніж у класичного діоксиду кремнію, дозволяє уникнути явища протікання тунельного струму через діелектрик і підвищити наругу пробою МДН-структури за рахунок збільшення товщини діелектричної плівки в порівнянні з товщиною плівки діоксиду кремнію. Виходячи з цього, пошук та дослідження діелектрика, альтернативного діоксиду кремнію є актуальним.

Найбільш прости підхід до вибору діелектрика для МДН-структур полягає в тому, що слід забезпечити належну висоту бар'єр на межі діелектрик напівпровідник, для цього для кремнієвих МДН-структур слід використовувати діелектрики з питомою діелектричною проникністю в межах від 8 до 30 в.о. – так звані, діелектрики з підвищеною діелектричною проникністю (high-k діелектрики). Існуючі критерії вибору діелектрика розроблені виключно для кремнієвої підкладки та не враховують вплив межі діелектрик-напівпровідник, а результат вибору за цими критеріями є неоднозначним. Однак, властивості межі діелектрик-напівпровідник мають суттєвий вплив на параметри та характеристики МДН-приладів. Тому виникає задача розробки критерію вибору діелектрика для будь-якої напівпровідникової підкладки, який враховував би стан межі діелектрик-напівпровідник.

Стан межі діелектрик-напівпровідник визначається щільністю ефективного заряду в діелектрику, до якого відносяться: заряд рухливих іонів, заряд захоплений на рівнях пасток в діелектрику, фіксований заряд в діелектрику та поверхневий захоплений заряд. Перші два приводять до нестабільності характеристик приладу, але можуть бути усунені покращенням технологічного процесу. Останні два обумовлені наявністю обірваних міжатомних зв'язків в діелектрику та на його межі з напівпровідником, і для конкретної напівпровідникової підкладки залежать тільки від параметрів діелектрика. Саме тому мінімізація щільності фіксованого заряду в діелектрику та поверхневого захопленого заряду є основою для розробки критерію вибору діелектрика для МДН-структур.

Розроблено загальний критерій вибору діелектрика, в основу якого покладена мінімальна різниця між щільністю обірваних зв'язків на межі діелектрик-вакуум та на межі напівпровідник-вакуум. Для визначення кількості обірваних зв'язків на межі кристал-вакуум, виникла потреба побудови моделі цієї межі. Останнє виявилось неможливим в межах класичного (вузлового) методу опису кристалічної решітки. Тому було розроблено альтернативний метод опису кристалічної решітки – міжвузловий аспект та показано, що він фізично і математично не суперечить класичному аспекту. Виходячи з феноменології міжвузлового аспекту, кожна грань

примітивної комірки є місцем знаходження рівно одного електронно-хімічного зв'язку, тому в першому наближенні, щільність обірваних зв'язків на межі кристал-вакуум обернено-пропорційна площі примітивної петлі плоскої сітки на цій межі. В загальному випадку, визначити цю площу складно (через велику кількість можливих орієнтацій підкладки), або майже не можливо (через аморфність діелектричної плівки). Тому, для узагальнення запропонованого критерію, введено універсальний параметр – середня довжина зв'язку, який характеризує усереднену відстань між складовими кристалічної речовини. За допомогою параметра середня довжина зв'язку отримано аналітичний вираз для визначення роботи виходу електрона з матеріалу, що підтверджує практичну цінність введення цього параметру. Встановлено, що робота виходу обернено-пропорційна до середньої довжини зв'язку. В наближенні елементарної форми петлі плоскої сітки на поверхні кристалу – квадратної – її площа розраховується як квадрат середньої довжини зв'язку.

Розрахунок різниці між щільностями обірваних зв'язків на межах діелектрик-вакуум та напівпровідник-вакуум показав, що для кремнієвої підкладки, з ряду діелектриків претендентів на заміну діоксиду кремнію, відповідно до розробленого критерію, найбільш підходящими є оксид диспрозію (III), діоксид церію і оксид лантану (III). Для проведення експерименту обрано діоксид церію, з огляду на його кубічну структуру близьку до кремнію за параметром решітки. Для підтвердження ефективності використання діоксиду церію в МДН-структурах було поставлено завдання виготовити структури алюміній - діоксид церію – кремній та встановити якість межі діелектрик напівпровідник. Якість межі діелектрик - напівпровідник оцінювалась за енергетичною щільністю заряду на ній.

До методів, якими можна отримати плівки діоксиду церію, в першу чергу, відносять методи: термовакuumного випаровування, спалаху, електронно-променевого випаровування, імпульсного лазерного випромінювання, магнетронного розпилення, оксидування металевого дзеркала, золь-гель, хімічного парофазного осадження, атомно-шарового осадження. Аналіз цих методів показав, що технологія виготовлення плівки діоксиду церію простіша за окиснення кремнію

в сухому кисні, але незалежно від методу вони мають структуру нанокристалів діоксиду церію в аморфній фазі оксиду церію (III). Нами, було виготовлено структури двома методами – методом оксидування металевого дзеркала та методом спалаху.

Дослідження проводилося методом вольт-фарадних характеристик. Для цього було виміряно високочастотні вольт-фарадні характеристики за різних температур, рівнів освітленості та частоти зовнішнього електричного поля. Відсутність зсуву вольт-фарадних характеристик досліджуваних зразків, отриманих методом оксидування металевого дзеркала, за зміни температури свідчить про стабільність заряду на межі діоксид церію - кремній. В роботі запропонована спрощена методика визначення щільності зарядів на межі діелектрик-напівпровідник за експериментальними вольт-фарадними характеристиками МДН-структур. Вона полягає у перетворенні вольт-фарадної характеристики у залежність суми ємності області просторового заряду та ємності поверхневих станів у (-2) ступені, в результаті чого, маємо отримати лінійну ділянку. Екстраполяція цієї лінії на вісь абсцис дає можливість визначити напругу плоских зо, а тангенс кута її нахилу – енергетичну щільність поверхневого заряду. Порівняння результатів отриманих за запропонованим автором методом з результатами отриманими класичним методом Термана показало хороші результати.

Показано, що енергетична щільність ефективного заряду на межі діоксид церію-кремній не більше ніж на межі діоксид кремнію-кремній. Таким чином, заміна діоксиду кремнію на діоксид церію, дозволяє спростити технологію отримання МДН-структур, забезпечити зменшення тунельних струмів через діелектрик та збільшити напругу пробою, при цьому забезпечити високу якість межі діелектрик-напівпровідник.

**Ключові слова:** МДН-структура, критерій вибору діелектрика, high-k діелектрик, питома ємність заслону, ефективний заряд в діелектрику, щільність поверхневих станів, міжвузловий аспект кристалічної решітки.

## ABSTRACT

*Lyubomyr Korolevych.* Substantiation of dielectric choice and study of cerium dioxide films in MIS structures. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Technical Sciences: Specialty 05.27.01 – Solid State Electronics. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of physical bases of insulator choosing for MIS structures with a certain semiconductor substrate and to the study of cerium dioxide films as an alternative to silicon dioxide film as alternatives to silicon dioxide films in metal-insulator-semiconductor (MIS) structures with a silicon substrate.

MIS structures are integral elements of modern chips, such as logic circuits, memory elements and many others. One of the first and most common semiconductor materials for MOS devices is silicon, the main advantage of which is the ability to obtain a stable insulator on its surface – silicon dioxide. The parameters of the layer of silicon dioxide obtained on the surface of silicon by oxidation in dry oxygen, well meet the requirements for the insulator in MIS structures.

The influence of the dielectric parameters on the electrophysical parameters of MIS devices on the example of MIS transistor with induced channel is analyzed. It is shown that almost all parameters and characteristics of the transistor depend on the properties of the dielectric, including breakthrough, subthreshold current, current-voltage and capacitance-voltage characteristics. The use of a dielectric with a higher dielectric constant, instead of the classic silicon dioxide, avoids the phenomenon of tunneling current through the dielectric by increasing the film thickness of the dielectric compared to the film thickness of silicon dioxide, also increase the breakdown voltage of the MIS structure. Based on this, the search and study of dielectric, alternative silicon dioxide is relevant.

The simplest approach to the choice of dielectric for MIS structures is to ensure the appropriate height of the barrier at the insulator-semiconductor interface, for this purpose for silicon MIS structures should use dielectrics with a specific dielectric constant in the

range from 8 to 30 a.u. – so-called dielectrics with high dielectric constant (high- $\kappa$  dielectrics). The existing insulator choosing criterion are designed exclusively for the silicon substrate, do not take into account the influence of the insulator-semiconductor interface, and the result of the selection according to these criteria is ambiguous. However, the properties of the insulator-semiconductor interface have a significant effect on the parameters and characteristics of MIS devices. Therefore, there is a problem of developing an insulator choosing criterion for any semiconductor substrate, which would take into account the state of the insulator-semiconductor interface.

The state of the insulator-semiconductor boundary is determined by the effective charge density in the insulator, which includes: the charge of mobile ions, the trapped charge in insulator, the fixed charge in the insulator and the surface trapped charge. The first two lead to instability of the device characteristics, but can be eliminated by improving the technological process. The last two are due to the presence of broken connections in the insulator and at its boundary with the semiconductor. For a particular semiconductor substrate they depend only on the insulator parameters. That is why the minimization of density of the fixed charge in the insulator and the surface trapped charge is the basis for development of the insulator choosing criterion for MIS structures.

A general insulator choosing criterion has been developed. It is based on the minimum difference in the density of broken bonds at the insulator-vacuum interface and at the semiconductor-vacuum interface. There was a need to create a model of the crystal-vacuum interface to determine the number of broken bonds at this interface. This turned out to be impossible within the classical (nodal) method of describing the crystal lattice. this is impossible within the classical method of describing the crystal lattice. Therefore, an alternative – interstitial method of describing the crystal lattice was developed and it was shown that it does not physically and mathematically contradict the classical aspect. Based on the phenomenology of the internodal aspect, each face of the primitive cell is the location of exactly one electron-chemical bond. So in the first approximation, the density of broken bonds at the crystal-vacuum interface is inversely to the square of the primitive loop of the flat grid at this interface.

In the general case, this square is difficult to determine due to the large number of possible orientations of the substrate, or almost impossible, due to the amorphousness of the insulator film. Therefore, to generalize the proposed criterion, a universal parameter is introduced - the average bond length, which characterizes the average distance between the components of the crystalline substance. Under these conditions, the area of the loop of the flat grid on the surface of the crystal is calculated as the square of the average bond length. Using the average bond length, an analytical expression was obtained to determine the electron work function of a material, which confirms the practical usefulness of introducing this parameter. It is established that the electron work function is inversely proportional to the average bond length. In an approximation of the elementary shape of a loop of a flat grid on the surface of a crystal - a square - its area is calculated as squaring of average bond length.

The difference between the density of broken bonds at the insulator-vacuum and semiconductor-vacuum boundaries is calculated. This calculation showed that for a silicon substrate, from a number of dielectric applicants according to the developed criterion, the most suitable are dysprosium (III) oxide, cerium dioxide and lanthanum (III) oxide. Cerium dioxide was chosen for the experiment, given its cubic structure close to silicon in terms of lattice. To confirm the effectiveness of the use of cerium dioxide in silicon MIS structures, the task was set to fabricate aluminum - cerium dioxide - silicon structures and to establish the quality of the dielectric boundary semiconductor. The quality of the dielectric-semiconductor boundary was evaluated by the energy density of the charge on it.

The methods that can be used to obtain cerium dioxide films primarily include the following methods: thermovacuum evaporation, flash, electron beam evaporation, pulsed laser radiation, magnetron sputtering, oxidation of a metal mirror, sol-gel, chemical vapor deposition. The analysis of these methods showed that the technology of cerium dioxide film production is simpler than the oxidation of silicon in dry oxygen, but regardless of the method, they have the structure of cerium dioxide nanocrystals in the amorphous phase of cerium (III) oxide. We prepare the MIS structures by two methods - the metal mirror oxidation method and the flash method.



The study was performed by the method of capacitance-voltage characteristics. For this purpose, high-frequency capacitance-voltage characteristics were measured at different temperatures, light levels and frequency of the external electric field. The absence of a shift in the capacitance-voltage characteristics of the studied samples, fabricated by the metal mirror oxidation method, with temperature changes indicates the stability of the charge at the cerium-silicon dioxide interface.

The thesis proposes a simplified method for determining the charge density at the insulator-semiconductor interface according to the experimental capacitance-voltage characteristics of MIS structures. Its essence is to convert the capacitance-voltage characteristic into the dependence of the sum of the capacitance of the space charge region and the capacitance of the surface states in the  $(-2)$  power, as a result, we must obtain a linear section. Extrapolation of this line to the abscissa axis makes it possible to determine the flat band voltage, and the tangent of the angle of its inclination - the energy density of the surface charge. Comparison of the results obtained by the method proposed by the author with the results obtained by the classical Terman method showed good results. It is shown that the effective charge density at the cerium dioxide-silicon interface is not more than at the silicon dioxide-silicon interface. Thus, the replacement of silicon dioxide by cerium dioxide simplifies the fabrication technology of MIS structure, reduce the tunnel currents through the insulator and increases the breakdown voltage, while ensuring high quality of the insulator-semiconductor interface.

**Key words:** MIS structure, insulator choosing criterion, high-k dielectric, specific gate capacitance, effective charge in the dielectric, surface charge density, interstitial aspect of crystalline lattice.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Korolevych L., Borisov A., Voronko A. The Experimental Study of the Cerium Dioxide - Silicon Interface of MIS Structures. *Visnyk NTUU KPI Serii A - Radiotekhnika Radioaparotobuduvannia*. 2021. No. 85.
2. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Прокопенко А. С. та Миняйло А. Н.. СВ-исследования электрофизических параметров тонких пленок  $\text{CeO}_2$  в МДН-структуре Al-CeO<sub>2</sub>-n-Si-Al. *Электроника и связь*. 2008. т. 1, спец.вип. Проблемы электроники. С. 35–37.
3. Borisov A. V., Korolevych L. N., Maksimchuk N. V. Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures for heterojunction photodetectors. *Electronics and Communications*. 2014. Vol. 19, No. 6. P. 9–13.
4. Королевич Л. М., Борисов О. В. Критерій вибору діелектрика для кремнієвих МДН-структур. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*. 2018. т. 23, №6. С. 6–12.
5. Королевич Л. М., Борисов О. В. Визначення напруги плоских зон за експериментальними вольт-фарадними характеристиками МДН-структур. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2019. т. 3, №30 (69). С. 217–222.
6. Королевич Л. М., Борисов О. В., Максимчук Н. В. Вплив методів отримання тонких плівок оксиду церію на вольт-фарадні характеристики МДН-структур. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*. 2019. т.24, №3. С. 13–19.
7. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Родионов М. К. Межузловой аспект кристаллической решетки. *Электроника и связь*. 2011. т. 3, спец.вип. Электроника и нанотехнологии. С. 32–38.
8. Спидчук Л. Н. Технологические методы получения тонких пленок диоксида церия. *Электроника и связь*. 2001. т. 12. С. 66–68.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Korolevych L., Borisov A. Cerium dioxide thin films in silicon MIS devices: *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, IEEE, 16-18 April 2019. P. 305–308.
2. Korolevych L. M., Borisov A. V., Shevliakova H. V. Relationship between electron work function and crystal lattice constant: *2017 IEEE 1st Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON*, Kyiv, IEEE, 29 May-2 June 2017. P. 623–627.
3. Maksimchuk N. V., Korolevych L. M., Borisov A. V. Photoelectrical properties of Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures: *2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, IEEE, 15-18 April 2014. P. 101–104.
4. Maksimchuk N. V., Korolevych L. N., Borisov A. V. Electrophysical properties of Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures: *2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, IEEE, 21-24 April 2015 P. 148–150.
5. Korolevych L. M., Borisov A. V., Rodionov M. K. Interstitial aspect of the crystal lattice: *Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*, Kyiv, NTUU «KPI», 12-14 April 2011. P. 91.
6. Korolevych L. M., Borisov A. V., Rodionov M. K. Phenomenology of physical-geometric description of the crystal lattice: *Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*, Kyiv, NTUU «KPI», 12-14 April 2011. P. 90.
7. Борисов А.В., Королевич Л.Н., Прокопенко А.С., Миняйло А.Н. СВ-исследования электрофизических параметров тонких пленок CeO<sub>2</sub> в МДН-структуре Al-CeO<sub>2</sub>-Si: *XXVIII Международная научно-техническая конференция «Проблемы электроники»*, Киев, 15-17 апреля 2008.
8. Королевич Л.Н., Борисов А.В., Шмырева А.Н. К расчету физических параметров кристалла на границе разрыва вещества поверхности. *XXVI*

Международная научно-техническая конференция «Проблемы электроники», Киев, 11-13 апреля 2006.

9. Korolevich L.M., Borisov A.V. On the theoretical assessment of properties of the semiconductor-dielectric interface. *2<sup>nd</sup> International Conference on Physics of Laser Crystals (ICPLC-2005)*, Yalta, Crimea, 25-30 September 2005. P. NT12

10. Спидчук Л.Н., Борисов А.В., Шмырева А.Н. Фоточувствительные МДН-структуры с оксидами редкоземельных элементов в качестве подзатворного диэлектрика. *VI Международная конференция «Опτικο-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации» (Распознавание-2003)*, Курск, Российская Федерация, 22-25 октября 2003. P. 136–137

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Родионов М. К. Феноменология физико-математического описания понятия кристаллической решетки. *Электроника и связь*. 2011. т. 4, спец.вип. Электроника и нанотехнологии. С. 62–65.

2. Королевич Л. М., Борисов О. В., Шевлякова Г. В. Математична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки. *Електроніка та зв'язок*. 2015. т. 20, №5. С. 6–14.

3. Королевич Л. М., Борисов О. В., Шевлякова Г. В. Фізична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки. *Електроніка та зв'язок*. 2016. т. 21, №2. С. 10–17.

## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	15
Вступ.....	16
Розділ 1. Роль підзаслінного діелектрика в МДН-структурах.....	23
1.1 Порогова напруга МДН-транзистора.....	23
1.2 Вольт-амперні характеристики МДН-транзистора .....	35
1.3 Функціональні параметри МДН-транзистора .....	38
1.4 Аналіз існуючих критеріїв вибору діелектрика для МДН-структур.....	38
Висновки до розділу 1 .....	46
Розділ 2. Обґрунтування критерію вибору діелектрика для МДН-структур.....	48
2.1 Вплив межі діелектрик-напівпровідник на параметри МДН-структур .....	48
2.1.1 Характеристика зарядів на межі діелектрик-напівпровідник .....	49
2.1.2 Вплив ефективного заряду в діелектрику на вольт-фарадні характеристики МДН-структур .....	52
2.2 Концепція вибору діелектрика для МДН-структур .....	57
2.3 Межа двох середовищ в класичній моделі кристалічної решітки.....	60
2.4 Модель кристалічної решітки обмеженого кристала.....	62
2.5 Критерій вибору діелектрика для МДН-структур.....	65
Висновки до розділу 2 .....	71
Розділ 3. Вибір діелектрика для кремнієвих МДН-структур.....	72
3.1 Вихідні положення для розрахунку роботи виходу електрона .....	72
3.2 Розподіл електричних сил в глибині кристала .....	79
3.3 Розподіл електричних сил за межами кристалу .....	84
3.4 Розрахунок роботи виходу електрона.....	90

3.5 Обрання діелектрика для МДН-структур на основі кремнію.....	103
Висновки до розділу 3 .....	104
Розділ 4. Отримання та дослідження структур алюміній–діоксид церію–кремній .....	105
4.1 Отримання плівок діоксиду церію .....	105
4.2 Експериментальне дослідження МДН-структур.....	110
4.2.1 Вольт-фарадні характеристики структур алюміній – діоксид церію – кремній.....	110
4.2.2 Ємність заслону .....	113
4.2.3 Напруга та ємність плоских зон.....	115
4.2.4 Щільність заряду на межі діелектрик-напівпровідник.....	118
Висновки до розділу 4 .....	121
Основні результати і висновки.....	122
Список літературних джерел.....	123
Додатки .....	132
Додаток А. Список опублікованих праць за темою дисертації.....	132
Додаток Б. Опис плоских сіток в міжвузловому аспект кристалічної решітки	135
Додаток В. Опис тривимірних кристалів в міжвузловому аспекти .....	137
Додаток Г. Параметри матеріалів для розрахунку середньої довжини зв'язку та їх величини роботи виходу .....	140
Додаток Д. Параметри діоксиду кремнію та діелектриків-претендентів .....	149
Додаток Е. Параметри структур алюміній – діоксид церію – кремній.....	150

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

МДН	–	метал-діелектрик-напівпровідник;
high-k діелектрик	–	діелектрик з підвищеною діелектричною проникністю;
ОПЗ	–	область просторового заряду;
ВАХ	–	вольт-амперна характеристика;
ВФХ	–	вольт-фарадна характеристика;
ФК	–	формульний комплекс.

## ВСТУП

Неможливо уявити сучасну мікро- і наноелектроніку без структур „метал-діелектрик-напівпровідник“ (МДН-структури). Вони є невід’ємною складовою інтегральних мікросхем, дискретних МДН-транзисторів, приладів із зарядовим зв’язком, варакторів і визначають їх експлуатаційні та надійнісні параметри і характеристики. На сьогоднішній день основним напівпровідниковим матеріалів для виготовлення таких приладів є кремній. Це зумовлено високим рівнем технологічності його отримання й обробки та можливістю отримання на його поверхні власного стабільного оксиду - діоксиду кремнію [1–4].

На властивості МДН-структур впливають різні чинники, зокрема: щільність дефектів у вихідному кремнії, концентрація неконтрольованих домішок, якість омичних контактів і високотемпературні технологічні режими. Але особливу роль відіграють властивості діелектрика та межі діелектрик-напівпровідник [1]. До останнього часу найбільшого поширення набули МДН-структури з плівками діоксиду кремнію –  $\text{SiO}_2$ , оскільки він майже повністю задовольняв технологічним й експлуатаційним вимогам [4]. Серед неорганічних твердих матеріалів  $\text{SiO}_2$  має найбільшу ширину забороненої зони (приблизно 9 еВ), характеризується найбільшим питомим опором (приблизно  $10^{23} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) і має низьку відносну діелектричну проникність (3,8 – 3,9 в.о.). Слід зазначити, що в МДН-приладах використовується тільки діоксид кремнію, отриманий методом термічного оксидування в сухому кисні, оскільки він володіє рядом унікальних властивостей: гарна якість межі  $\text{SiO}_2\text{--Si}$  (щільність поверхневих станів лежить в межах  $10^{10}..10^{11} \text{ см}^{-2}\text{eV}^{-1}$ ), можливість використання в ролі заслону полікристалічного кремнію (що дозволяє отримати хімічно симетричну структуру  $\text{Si}^*\text{--SiO}_2\text{--Si}$ ), гарне узгодження плівки діоксиду кремнію з кремнієвою підкладкою, склоподібність й аморфність плівок, що забезпечує їх ізотропність [2, 3]. Однак, поряд з переліченими перевагами,  $\text{SiO}_2$  має ряд недоліків: висока рухливість іонів лужних металів (що може призвести до температурної нестабільності системи  $\text{SiO}_2\text{--Si}$ ), висока температура термічного оксидування (що призводить до неконтрольованого



перерозподілу домішок в підкладці і збільшує кількість дефектів на межі  $\text{SiO}_2\text{--Si}$ , внаслідок чого зменшується час життя і рухливість носіїв в приповерхневій області напівпровідника) [2, 3, 5]. Незважаючи на зазначені недоліки, використання  $\text{SiO}_2$  в МДН-приладах багато років залишалося непорушним.

Однак зі зменшенням розмірів МДН-приладів і переходом до наноелектроніки, використання плівок  $\text{SiO}_2$  ускладняється в зв'язку з наявністю високих тунельних струмів. Це зумовлено тим, що зі зменшенням розмірів приладів необхідно зменшувати товщину плівки, яка стає тунельно-прозорою. Щоб уникнути тунельних струмів необхідно збільшити товщину діелектричної плівки, що досягається застосуванням діелектрика з більшою діелектричною проникністю, який відповідає таким вимогам: 1) технологія отримання плівок такого діелектрика повинна бути сумісна з класичною технологією виготовлення кремнієвих МДН-приладів; 2) температура технологічного процесу повинна бути нижчою за температуру оксидування кремнію в сухому кисні; 3) електрофізичні параметри межі діелектрик-кремній не гірше за межу  $\text{SiO}_2\text{--Si}$ .

Діелектрики, які задовольняють цим вимогам, отримали назву діелектриків із підвищеною діелектричною проникністю (high-k діелектрики) [1, 6–8]. Як показано в роботах S. Kar [1], O. Engström [2], S. Chen та ін. [9], K. H. Goh та ін. [10–13], S. Jiang та ін. [14], Shuan Li та ін. [15–17], V. Litvinov та ін. [18], A. Dakhel [19], M. B. Shalimova та ін. [20], Jian Leng та ін. [21], Tung-Ming Pan [22], Н. В. Максимчук [23], С. Н. Као [24] до high-k діелектриків відносять  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfTiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrON}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sm}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ .

### **Актуальність теми.**

Діелектрики з підвищеною діелектричною проникністю (high-k) є хорошими претендентами для заміни  $\text{SiO}_2$  в кремнієвих МДН-структурах, оскільки вони мають: а) технологію отримання плівок сумісну з класичною технологією виготовлення кремнієвих МДН-приладів, б) температуру технологічного процесу нижчу за температуру оксидування кремнію в сухому кисні. Однак проблема вибору діелектрика, що забезпечує високу якість межі діелектрик-напівпровідник

до теперішнього часу залишалась невирішеною. Це пояснюється відсутністю загального підходу до оцінки якості межі діелектрик-напівпровідник

Існуючі критерії вибору діелектрика ґрунтуються на розрахунку процесу тунелювання носіїв заряду через діелектрик за тією чи іншою математичною моделлю, або на порівнянні параметрів шуканого діелектрика з параметрами деякого гіпотетичного діелектрика. Усі ці підходи до вибору діелектрика не позбавлені суб'єктивності та не враховують якість межі діелектрик-напівпровідник. Перші з них, незважаючи на аналітичність, залежать від вихідних параметрів проєктованого МДН-приладу та тільки звужують коло відповідних матеріалів. Другі ж, незважаючи на загальність і феноменологічність, сильно залежать від параметрів гіпотетичного діелектрика. Отже, пошук загального підходу до розв'язання проблеми вибору діелектрика для МДН-приладів, що враховує якість межі діелектрик-напівпровідник, вимагає особливої уваги і глибокого дослідження.

Нині відсутні теоретичні методи оцінки якості межі діелектрик-напівпровідник, що пов'язано з відсутністю опису обмеженого кристалу й межі кристал-кристал у термінах класичної моделі просторової кристалічної решітки. На практиці, якість межі діелектрик-напівпровідник визначається за напругою плоских зон МДН-структури. Відомі методи визначення напруги плоских зон з аналізу вольт-фарадних характеристик (ВФХ) МДН-структур, представлені в роботах авторів К. Piskorski, Н. Przewlocki, Т. Gutt, R. Winter, P. Migliorato, Н. В. До та ін., потребують як знання фізичних параметрів МДН-структури (робота виходу електрона з металу, робота виходу електрона з напівпровідника, концентрація основних носіїв заряду в підкладці, товщина діелектричної плівки, площа МДН-структури, діелектрична проникність діелектрика), так і знання умов проведення експерименту (температура, освітленість та ін.). Ці методи не надають однозначного результату, оскільки незнання хоча б одного з параметрів МДН-структури і/або умов за яких проводилося вимірювання ВФХ не дозволяє визначити напругу плоских зон.

Таким чином, розробка критерію вибору діелектрика для МДН-структур, заснованого на теоретичному оцінюванні якості межі діелектрик-напівпровідник, є **актуальною**.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського» за Державною цільовою науково-технічною програмою «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки (Постанова Кабінету Міністрів України від 28 жовтня 2009 р. № 1231), з урахуванням пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки (Закон України Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки 9 вересня 2010 року №2519-17), згідно переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року (Постанова Кабінету Міністрів України від 23 серпня 2016 року №556), згідно середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності загальнодержавного рівня на 2017-2021 роки.

**Мета і задачі дослідження. Мета роботи** – розробка фізичних засад вибору діелектрика, одержання та дослідження плівок діоксиду церію для МДН-структур.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі **задачі**:

1. Проаналізувати вплив діелектрика на параметри й характеристики МДН-приладів.
2. Оцінити вплив електричних зарядів на якість межі діелектрик-напівпровідник.
3. Для обґрунтування критерію вибору діелектрика, розробити модель опису кристалічної решітки обмеженого кристала.
4. Розробити загальний критерій вибору діелектрика для МДН-структур.
5. Встановити взаємозв'язок між якістю межі діелектрик-напівпровідник і параметрами діелектрика.
6. На підставі розробленого критерію вибрати перспективний діелектрик для кремнієвих МДН-структур.

7. Виготовити й дослідити плівки діоксиду церію як діелектрика для МДН-структур, який найбільше відповідає вимогам критерію вибору.

**Об'єкт дослідження:** кремнієві МДН-структури з діелектричною плівкою  $\text{CeO}_2$  (діелектрик з підвищеною діелектричною проникністю).

**Предмет дослідження:** вольт-фарадні характеристики МДН-структур, залежність ВФХ від температури, рівня освітленості та частоти напруги, вплив зарядів на якість межі діелектрик-напівпровідник.

**Методи дослідження.** Експериментальні дані одержані з використанням стандартних методик та методів досліджень. Структура плівок досліджувалася методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Щільність поверхневих станів визначалася методом високочастотних вольт-фарадних характеристик. ВФХ вимірювалися резонансним методом. Комплексний характер досліджень, використання комп'ютерних методів обчислення в поєднанні з традиційними методами вимірювання та аналізу експериментальних даних, підтверджують обґрунтованість та достовірність одержаних результатів.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що в дисертації вперше:

1. Розроблено загальний критерій вибору діелектрика для МДН-структур, заснований на мінімальній ефективній щільності електричного заряду на межі діелектрик-напівпровідник.

2. Запропоновано та теоретично обґрунтовано модель опису кристалу обмежених розмірів (міжвузловий аспект).

3. Запропоновано новий ідентифікатор кристалів – середня довжина зв'язку, – що дозволило отримати аналітичні формули визначення роботи виходу електрона з матеріалу.

4. На основі аналітичного розрахунку ефективної щільності зарядів на межі діелектрик-напівпровідник визначено послідовний ряд діелектриків-претендентів для обрання альтернативного діоксиду кремнію.

5. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість заміни діоксиду кремнію на діоксид церію в кремнієвих МДН-структурах.

**Практичне значення отриманих результатів.**

1. Результати, отримані в роботі, є теоретичною і експериментальною базою для розробки МДН-структур і приладів на їх основі.

2. Розроблені критерій вибору діелектрика, модель кристалічної решітки та результати експериментів, отримані при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути застосовані для подальших фундаментальних і прикладних досліджень МДН-структур з іншими діелектриками.

3. Результати роботи використовуються в навчальному процесі при вивченні дисциплін твердотільної електроніки.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація є самостійною роботою автора. Представлені в роботі теоретичні та експериментальні дослідження виконані автором особисто або за його безпосередньої участі. Спільно з науковим керівником було вибрано напрямок досліджень, об'єкт і предмети дослідження, запропоновані мета і завдання роботи, а також обговорено та інтерпретовано як теоретичні, так і експериментальні результати.

Роль автора дисертаційної роботи полягає в пошуку і обробці наукової інформації, проведенні теоретичних і експериментальних досліджень, інтерпретації експериментальних результатів, в їх аналізі, формулюванні наукових положень і основних висновків.

У роботах опублікованих у співавторстві особистий внесок здобувача полягає в розробці міжвузлового аспекту кристалічної решітки, доказі його несуперечності класичній теорії кристалічної решітки, розробка на основі цієї теорії критерію вибору діелектрика для МДН-структур, в організації та проведенні експериментальних досліджень МДН-структур на основі плівок діоксиду церію, а також в порівнянні експериментальних результатів з теоретичними.

**Апробація результатів роботи.** За результатами дисертаційного дослідження було зроблено 10 доповідей на науково-технічних конференціях:

- 1) 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 16-18 April 2019.
- 2) 2017 IEEE 1st Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2017, Kyiv, 29 May-2 June 2017.
- 3) 2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 15-18 April 2014.
- 4) 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 21-24 April 2015.
- 5) Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference, Kyiv, 12-14 April 2011.
- 6) XXVIII Международная научно-техническая конференция «Проблемы электроники», Киев, 15-17 апреля 2008.
- 7) XXVI Международная научно-техническая конференция «Проблемы электроники», Киев, 11-13 апреля 2006.
- 8) 2<sup>nd</sup> International Conference on Physics of Laser Crystals (ICPLC-2005), Yalta, Crimea, 25-30 September 2005.
- 9) VI Международная конференция «Оптико-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации» (*Распознавание-2003*), Курск, Российская Федерация, 22-25 октября 2003.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукових праць, з них 11 статей у фахових наукових виданнях, 10 публікацій у збірках матеріалів конференції.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, 4-х розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 85 найменувань на 10 сторінках, 6 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 150 сторінок, з яких основний зміст викладений на 120 сторінках, в якому міститься 57 рисунків і 1 таблиця.

## РОЗДІЛ 1.

### РОЛЬ ПІДЗАСЛІННОГО ДІЕЛЕКТРИКА В МДН-СТРУКТУРАХ

Діелектрик відіграє винятково важливу роль в роботі дискретних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем на основі МДН-структур. Тому при виборі діелектрика необхідно враховувати вплив його властивостей на основні параметри і характеристики приладів. Розглянемо цей вплив на прикладі підзаслінного діелектрика МДН-транзистора з індукованим каналом  $n$ -типу.

#### 1.1 Порогова напруга МДН-транзистора

Порогова напруга є одним з найважливіших параметрів МДН-транзисторів, величина якої залежить від фізичних властивостей і геометричних розмірів підзаслінного діелектрика (розмірів каналу).

Розглянемо вплив діелектрика на порогову напругу на прикладі МДН-транзистора у припущенні, що:

- підзаслінений діелектрик однорідний і не містить будь-яких електричних зарядів, тобто є ідеальним ізолятором;
- підкладка, області стоку і витоку є легованими однорідно і рівномірно (концентрація акцепторної домішки дорівнює  $N_A$ );
- електрофізичні властивості підкладки поблизу межі діелектрик-напівпровідник такі ж як у її об'ємі;
- транзистор розглядається в наближенні довгого каналу, для якого виконується нерівність (рис. 1.1):

$$E_{GBg} \ll E_{DS}, \quad (1.1)$$

де  $E_{GBg}$  – поперечне електричне поле в каналі (заслін-підкладка);

$E_{DS}$  – поздовжнє електричне поле в каналі (стік-витік). Тобто, можна вважати, що електричне поле в каналі є одновимірним.

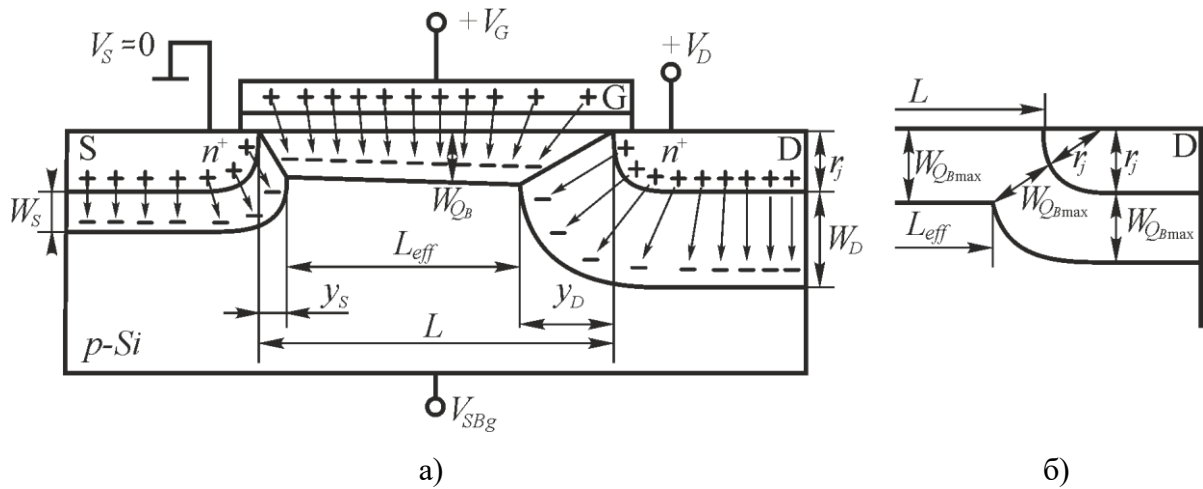


Рисунок 1.1 – Поздовжній розріз МДН-транзистора в робочому режимі: а) загальна картина ОПЗ, що відділяє канал від підкладки; б) ОПЗ поблизу стоку [32]

Застосовуючи до даної структури принцип збереження заряду отримаємо:

$$Q_M + Q_n + Q_B = 0, \quad (1.2)$$

де  $Q_M$  – повний електричний заряд на заслоні;

$Q_n$  – повний електричний рухомий заряд інверсного шару (каналу);

$Q_B$  – повний електричний заряд іонізованих домішок в ОПЗ, яка відділяє канал від підкладки. Розділивши співвідношення (1.2) на ємність заслона  $C_I A_G$  отримаємо рівняння балансу напруги в МДН-структурі [32]:

$$(V_G - \Delta\phi_{ms}) - \psi_s + \frac{Q_B(\psi_s)}{C_I A_G} = 0, \quad (1.3)$$

де  $C_I$  – питома ємність заслона (ділянки діелектричної плівки);

$A_G$  – площа заслону;

$V_G$  – напруга на заслоні;



$\Delta\phi_{ms}$  – різниця робіт виходу на межі метал-напівпровідник;

$\psi_s$  – електричний потенціал у напівпровіднику біля межі діелектрик-напівпровідник, по відношенню до рівня Фермі напівпровідника (далі поверхневий потенціал);

$A_G$  – площа заслону;

$C_I$  – питома ємність заслону:

$$C_I = \varepsilon_0 \varepsilon_I \cdot d^{-1}, \quad (1.4)$$

де  $\varepsilon_I$  – відносна діелектрична проникність діелектрика;

$d$  – товщина діелектрика.

Для розрахунку порогової напруги скористаємося умовою утворення каналу, а саме – рівністю між концентраціями неосновних носіїв заряду в каналі і основних носіїв заряду в підкладці, що виконується за такої величині поверхневого потенціалу:

$$\psi_s = 2\phi_B, \quad (1.5)$$

де  $\phi_B$  – потенціал, що відповідає середині забороненої зони ( $E_i$ ) в об'ємі напівпровідника, по відношенню до рівня Фермі ( $E_F$ ).

Підставляючи вираз (1.5) у рівняння (1.3) і розв'язавши його відносно  $V_G$ , визначимо співвідношення для розрахунку порогової напруги  $V_T$ :

$$V_T = \lim_{\psi_s \rightarrow 2\phi_B} V_G = V_{FB} + 2\phi_B - V_{Q_B}, \quad (1.6)$$

де  $V_{FB}$  – напруга плоских зон;

$V_{Q_B}$  – внесок в порогову напругу заряду  $Q_B$ :

$$V_{Q_B} = \frac{Q_B}{C_I A_G}. \quad (1.7)$$

Величина  $Q_B$ , у разі рівномірного розподілу домішок у підкладці, визначається об'ємом ОПЗ, що відділяє канал від підкладки:

$$Q_B = qN_A \int_0^{Z_{Q_B}} \int_0^{L_{Q_B}} \int_0^{W_{Q_B}} f_{Q_B}(x, y, z) dx dy dz, \quad (1.8)$$

де  $L_{Q_B}$ ,  $Z_{Q_B}$  і  $W_{Q_B}$  – довжина, ширина і глибина ОПЗ, що відділяє канал від підкладки;

$f_{Q_B}(x, y, z)$  – функція, що описує форму ОПЗ, що відділяє канал від підкладки;

$q$  – елементарний заряд.

Визначимо повний електричний заряд іонізованих домішок  $Q_B$ , у наближенні довгого каналу:

$$Q_B = qN_A \int_0^Z \int_0^L \int_0^{W_{Q_B}} 1 \cdot dx dy dz = qN_A Z L W_{Q_B \max} = qN_A A_G W_{Q_B \max}, \quad (1.9)$$

де  $L$  і  $Z$  – довжина і ширина каналу;

$W_{Q_B \max}$  – максимально можлива ширина ОПЗ, що відділяє канал від підкладки поблизу витоку, яка в одновимірному наближенні визначається як

$$W_{Q_B \max} = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_S (2\phi_B - V_{BGS}) / qN_A}, \quad (1.10)$$

де  $V_{BGS}$  – напруга між витоком і підкладкою. Внесок заряду  $Q_B$  в величину порогової напруги (1.7) для довгоканального транзистора:

$$V_{Q_B \text{ long}} = qN_A W_{Q_B \max} / C_I. \quad (1.11)$$

Якщо зменшувати довжину каналу  $L$  (рис. 1.1), то вона стає порівнянною з шириною  $p$ - $n$  переходів стік-підкладка  $W_D$  і витік-підкладка ( $W_S$ ). Це призводить до порушення умови (1.1) і поздовжнє поле стає зрівняним з поперечним:

$$E_{DS} \approx E_{GBg} . \quad (1.12)$$

Таким чином, в каналі виникає двовимірний розподіл поля, що є критерієм „короткого каналу“ транзистора.

Двовимірний характер розподілу поля призводить до появи короткоканальних ефектів, що зумовлює небажану залежність порогової напруги від довжини каналу і напруги на електродах [33].

Розглянемо вплив діелектрика на порогову напругу короткоканального МДН-транзистора з індукованим каналом  $n$ -типу. Вважаємо що:

1. підзаслінний діелектрик однорідний і не містить будь-яких некомпенсованих електричних зарядів, тобто є ідеальним ізолятором;
2. підкладка, області стоку і витоку є однорідно і рівномірно легованими з концентрацією акцепторної домішки  $N_A$ ;
3. електрофізичні властивості підкладки поблизу межі діелектрик-напівпровідник та в її об'ємі однакові;
4. в каналі розподіл поля має двовимірний характер.

Загальний внесок заряду  $Q_B$  в порогову напругу зменшується, в наближенні короткого каналу, оскільки в крайових областях каналу (поблизу стоку і витоку) частина силових ліній електричного поля, що починається на зарядах в об'ємі підкладки, закінчується не на заслоні, а на областях стоку і витоку (рис. 1.1,а). Зазначимо, що поздовжня ширина ОПЗ біля стоку  $y_D$  і біля витоку  $y_S$  менша за відповідні поперечні розміри  $W_D$  і  $W_S$ , що зумовлено більшим впливом напруги на заслоні  $V_G$  на розподіл потенціалу в каналі в порівнянні з впливом напруги витік-стік  $V_{DS}$ .

Порогова напруга короткоканального транзистора може бути розрахована за умови, що напруга на стоці  $V_D$  і витоку  $V_S$  по відношенню до підкладки малі (рівноважний стан). Це дозволяє вважати, що

$$W_D^{V_D \rightarrow 0} = W_S^{V_S \rightarrow 0} = W_{Q_B \max} . \quad (1.13)$$

З іншого боку, важливо зазначити, що в області обмежених поздовжніми розмірами ОПЗ ( $y_s$  і  $y_D$ ) канал не формується, хоча ця область і розташована під заслоном, що пояснюється наявністю великих внутрішніх електричних полів  $p$ - $n$  переходів витоку і стоку. Отже, величина  $L_{eff}$  – ефективна довжина каналу короткоканального МДН-транзистора (рис. 1.1,а):

$$L_{eff} = L - (y_s + y_D). \quad (1.14)$$

В загальному випадку  $L_{eff}$  буде функцією напруги на стоці і витоку:

$$L_{eff} = f_1(V_s, V_D). \quad (1.15)$$

З урахуванням (1.13) і (1.14) можна стверджувати, що ОПЗ, в якій зосереджений заряд  $Q_B$ , має форму рівнобічної трапеції з висотою  $W_{Q_B \max}$  та основами  $L$  і  $L_{eff}$  (рис. 1.1,б). Тоді, повна величина заряду  $Q_B$  дорівнює:

$$Q_B = qN_A W_{Q_B \max} \left( \frac{L + L_{eff}}{2} \right) Z. \quad (1.16)$$

У робочому режимі транзистора, коли  $V_s$  близьке до нуля, а  $V_D$  більше за нуль буде спостерігатися зменшення величини  $L_{eff}$  зі збільшенням напруги на стоці. З урахуванням обмежень (1.13) ефективна довжина каналу в рівноважному стані буде дорівнювати (рис. 1.1,б):

$$L_{eff}^0 = L_{eff} \Big|_{V_D=0} = L + 2 \left( r_j - \sqrt{r_j^2 + 2W_{Q_B \max} r_j} \right), \quad (1.17)$$

де  $r_j$  – глибина залягання  $p$ - $n$  переходів стоку і витоку.

З (1.16) і (1.17) визначено внесок в порогову напругу заряду  $Q_B$ :

$$V_{Q_B} = \frac{qN_A W_{Q_B \max}}{C_I} - \frac{qN_A W_{Q_B \max} r_j}{C_I L} \left( \sqrt{1 + \frac{2W_{Q_B \max}}{r_j}} - 1 \right). \quad (1.18)$$

Як видно з (1.18) перший доданок дорівнює внеску в порогову напругу заряду  $Q_B$  в довгоканальному наближенні (1.11), тоді як другий доданок відображає факт зменшення порогової напруги МДН-транзистора зі зменшенням металургійної довжини каналу (короткоканальне наближення). Для порівняння внеску в порогову напруга заряду  $Q_B$  в довго- (1.11) і короткоканальному наближенні, перепишемо (1.18) в наступному вигляді:

$$V_{Q_B} = V_{Q_B \text{ long}} \left( 1 - \frac{r_j}{L} \left( \sqrt{1 + \frac{2W_{Q_B \max}}{r_j}} - 1 \right) \right). \quad (1.19)$$

Відповідно до (1.19), внесок в порогову напругу транзистора заряду  $Q_B$  в короткоканальному наближенні  $V_{Q_B}$  зменшується зі зменшенням металургійної довжини каналу. Залежність порогової напруги МДН-транзистора  $V_T$  (1.6) від ефективної довжини каналу  $L_{eff}$  з урахуванням (1.18), за різних напруг на стоці наведена на рис. 1.2. Слід підкреслити сильнішу залежність цієї характеристики від напруги на стоці – збільшення  $V_D$  зумовлює сильнішу залежність порогової напруги  $V_T$  від ефективної довжини каналу  $L_{eff}$ . Це пояснюється розширенням стокового  $p$ - $n$  переходу  $W_{Q_B \max}$  зі збільшенням напруги на стоці  $V_D$ , тобто порушується умова (1.13), а отже, ефективна довжина каналу  $L_{eff}$  стає меншою за рівноважне значення  $L_{eff}^0$ , що зумовлює зменшення порогової напруги  $V_T$ . Таким чином, порогова напруга транзистора залежить від напруги на стоці:

$$V_T = f_2(V_D). \quad (1.20)$$

Слід зазначити, що порогова напруга залежить не тільки від довжини каналу, а й від його ширини – ефект „вузького каналу“ [34–37]. Зазначена залежність зумовлена двовимірним розподілом електричного поля в поперечному перерізі каналу між заслоном і каналом, що пов’язано або надлишковим перекриттям каналу заслоном (рис. 1.3, а), або крайовим ефектом (рис. 1.3, б).

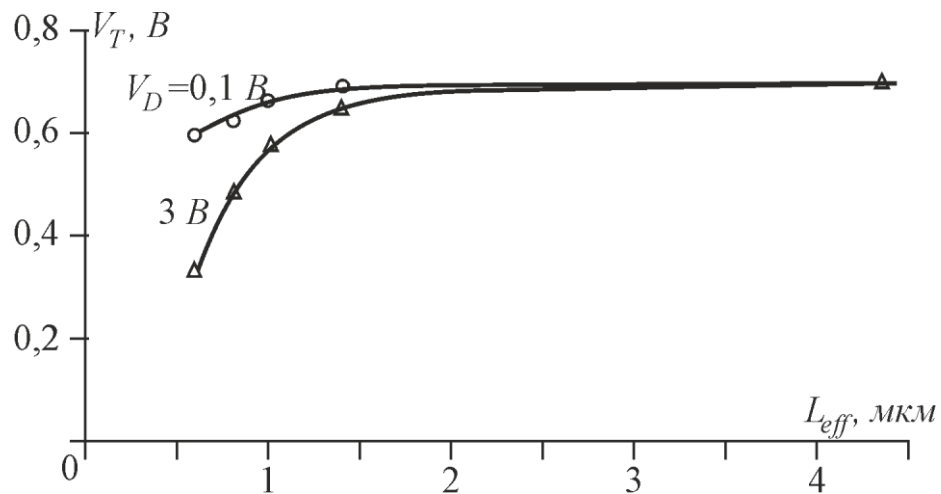


Рисунок 1.2 – Залежність порогової напруги МДН-транзистора від ефективної довжини каналу за різної напруги стоку [32]

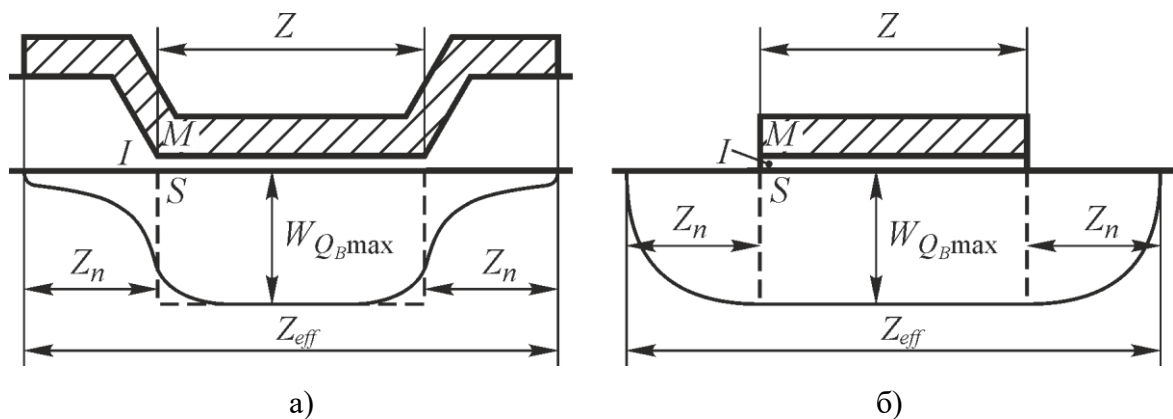


Рисунок 1.3 – Поперечний розріз МДН-транзистора з інверсійним шаром за Wang P.P. [37] (а) та за Jeppson K.O. [34] (б), де  $M$ -метал,  $I$ -діелектрик,  $S$ -напівпровідник. Ідеалізовану ОПЗ, що відділяє канал від підкладки, позначено пунктирною лінією, а реальну – суцільною

Розглянемо ефект „вузького каналу“ в ідеальному МДН-транзисторі з індукованим каналом  $n$ -типу, на основі з тих самих положень, що були використані вище при розгляді ефекту „короткого каналу“. У цьому наближенні порогова

напруга вихідного МДН-транзистора (з широким каналом) описується тими ж рівняннями, що і для довгого каналу (1.6) і (1.9). Отже, порогова напруга МДН-транзистора зі зменшенням ширини каналу має збільшуватися через збільшення вкладу надлишкового електричного заряду іонізованих домішок в ОПЗ, що відділяє канал від підкладки (рис. 1.3, а – це заряд ОПЗ, розміщений під товстим шаром діелектрика, рис. 1.3, б – це заряд ОПЗ, розміщений поза заслоном).

У першому наближенні порогова напруга вузькоканального транзистора може бути розрахована за умови малої напруги на стоці і витоку відносно підкладки. Це дозволяє вважати, що поперечний переріз каналу і ОПЗ постійні уздовж всієї його довжини, а глибина ОПЗ визначається виразом (1.10).

Повний електричний заряд ОПЗ, що відділяє канал від підкладки,  $Q_B$  визначається внаслідок інтегрування його реального розподілу по ширині і довжині каналу. У загальному випадку, поперечний переріз ОПЗ, що відділяє канал від підкладки, являє собою криволінійну трапецію з висотою  $W_{Q_B \max}$  та основами  $Z$  і  $Z_{eff}$  (рис. 1.3). У разі конструктивно симетричного заслону:

$$Z_{eff} = Z + 2Z_n, \quad (1.21)$$

де  $Z_n$  – напів-ширина ОПЗ поза областю під підзаслінним діелектриком.

Оскільки в загальному випадку форма ОПЗ, що відділяє канал від підкладки, невідома, то застосовують відповідні апроксимації (рис. 1.4), вважаючи, що ширина ОПЗ поза областю перекриття підзаслінного діелектрика з заслоном дорівнює її глибині [34–37], тобто

$$Z_n = W_{Q_B \max}. \quad (1.22)$$

Величину повного електричного заряду  $Q_B$  (1.8) з апроксимацією ОПЗ в поперечному перерізі прямокутником, рівнобедреною трапецією і криволінійною трапецією, з бічною стороною в формі дуги чверті кола, отримаємо відповідно:

$$Q_B = qN_A W_{Q_B \max} LZ \left( 1 + 2 \frac{W_{Q_B \max}}{Z} \right); \quad (1.23)$$

$$Q_B = qN_A W_{Q_B \max} LZ \left( 1 + \frac{W_{Q_B \max}}{Z} \right); \quad (1.24)$$

$$Q_B = qN_A W_{Q_B \max} LZ \left( 1 + \frac{\pi}{2} \frac{W_{Q_B \max}}{Z} \right). \quad (1.25)$$

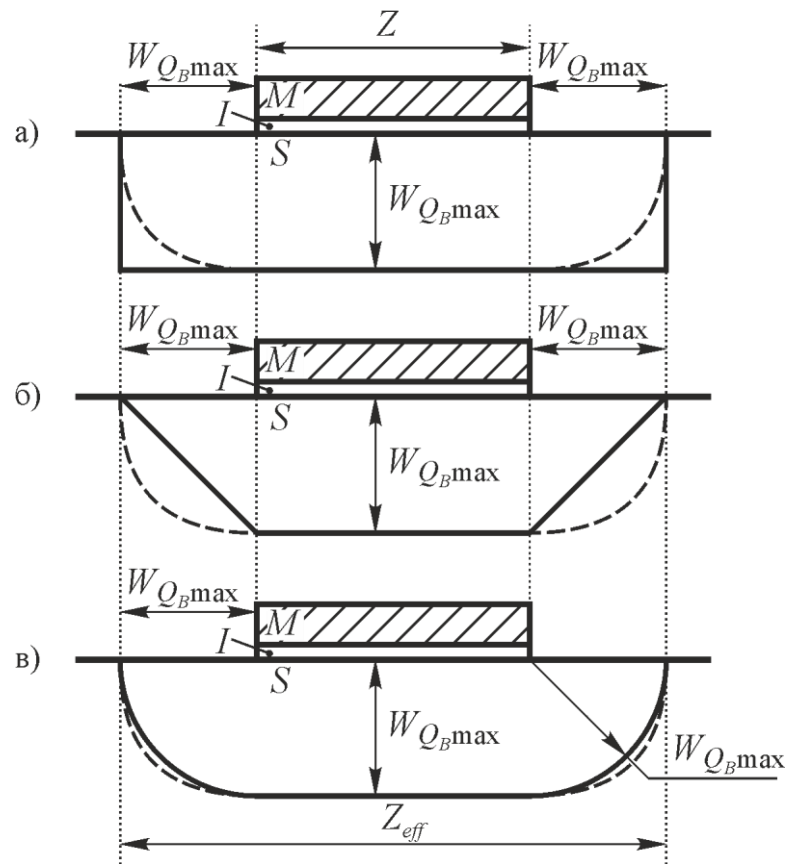


Рисунок 1.4 – Апроксимація (суцільна лінія) реальної ОПЗ, яка відділяє канал від підкладки (пунктирна лінія) в поперечному перерізі МДН-транзистора: а) прямокутником, б) рівнобедреною трапецією, в) криволінійною трапецією з бічною стороною в формі дуги чверті кола (М-метал, І-діелектрик, S-напівпровідник)

Ці вираз можна записати в наступному однорідному вигляді:

$$Q_B = qN_A W_{Q_B \max} LZ \left( 1 + k_{Q_B} W_{Q_B \max} / Z \right), \quad (1.26)$$



де  $k_{Q_B}$  – коефіцієнт форми ОПЗ, що відділяє канал від підкладки, рівний у випадку апроксимації прямокутником  $k_{Q_B} = 2$ , рівнобедреною трапецією  $k_{Q_B} = 1$ , криволінійною трапецією  $k_{Q_B} = \pi/2$ .

Поділивши (1.26) на повну ємність заслону, визначимо внесок заряду  $Q_B$  в порогову напругу у вузькоканальному МДН-транзисторі:

$$V_{Q_B} = \frac{qN_A W_{Q_B \max}}{C_I} + k_{Q_B} \frac{qN_A W_{Q_B \max}^2}{ZC_I}. \quad (1.27)$$

Для порівняння вкладу заряду  $Q_B$  в порогову напругу в широко- (1.11) та вузькоканальному наближеннях, перепишемо (1.27) у наступному вигляді:

$$V_{Q_B} = V_{Q_B \text{ long}} \left( 1 + k_{Q_B} W_{Q_B \max} / Z \right). \quad (1.28)$$

З виразу (1.28) видно, що внесок у порогову напругу заряду  $Q_B$  в вузькоканальному наближенні  $V_{Q_B}$  збільшується зі зменшенням металургійної ширини каналу.

Вплив ширини каналу МДН-транзистора на його порогову напругу проявляється значно сильніше в порівнянні з впливом на нього довжини каналу (рис. 1.5) [38]. Незважаючи на це вплив ширини каналу на граничну напругу МДН-транзистора може бути мінімізований конструктивно-технологічними рішеннями, з огляду на це ефект вузького каналу не буде враховуватися в подальшому.

Як було показано вище, зменшення довжини каналу МДН-транзистора призводить до зменшення граничної напруги, а зменшення ширини - до його збільшення. Це зумовлено тим, що розміри каналу стають порівнянними з  $W_{Q_B \max}$ , внаслідок чого ефективні розміри каналу  $L_{eff}$  і  $Z_{eff}$  істотно відрізняються від відповідних металургійних значень, що призводить до залежності порогової напруги від напруги стік-витік (1.20). Послабити цю залежність можна мінімізуючи різницю між металургійними і ефективними розмірами каналу:

$$|L_{eff} - L| \rightarrow 0, \quad |Z_{eff} - Z| \rightarrow 0. \quad (1.29)$$

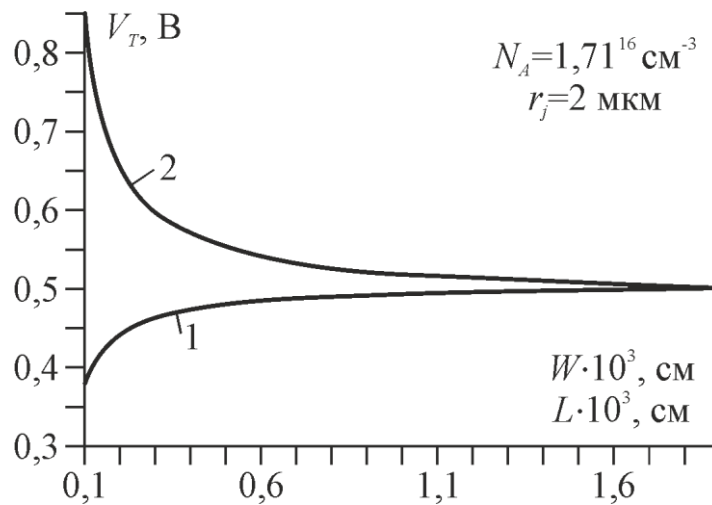


Рисунок 1.5 – Залежність порогової напруги МДН-транзистора від геометричних розмірів каналу: 1 - довжини, 2 - ширини [38]

Виконання умови (1.29) можна досягти шляхом мінімізації ширини ОПЗ, що відокремлює канал від підкладки  $W_{Q_B \max}$  (рис. 1.1 і 1.4). Як впливає з (1.10) мінімізації  $W_{Q_B \max}$  можна досягти лише збільшуючи концентрацію домішки в підкладці  $N_A$ , що неминуче спричинить збільшення величини заряду  $Q_B$  (1.9). Зважаючи на вираз (1.6), можливо зменшити вплив заряду  $Q_B$  на порогову напругу МДН-транзистора збільшивши питому ємність заслону.

У реальних МДН-транзисторах завжди присутній ефективний заряду в діелектрику, внаслідок чого порогова напруга реального МДН-транзистора відрізняється від (1.6) і має вигляд [32]:

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_B - \frac{Q_B}{C_I A_G} + \frac{Q_{eff}}{C_I}, \quad (1.30)$$

де  $Q_{eff}$  – ефективний заряд в діелектрику, що припадає на одиницю площі межі діелектрик-напівпровідник. Тож, збільшення питомої ємності заслону дозволяє зменшити вплив не тільки заряду  $Q_B$ , але й ефективного заряду в діелектрику  $Q_{eff}$ .

## 1.2 Вольт-амперні характеристики МДН-транзистора

Розглянемо вплив діелектрика на вихідні вольт-амперні характеристики (ВАХ) МДН-транзистора. Вихідні ВАХ МДН-транзистора з індукованим  $n$ -каналом в нормальному робочому режимі, на крутій і пологій ділянках вихідної характеристики описуються наступними співвідношеннями [32]:

$$I_D = \frac{Z}{L} \mu_n C_I \left[ (V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right], \quad (1.31)$$

$$I_D = \frac{Z}{2L} \mu_n C_I (V_G - V_T)^2, \quad (1.32)$$

де  $I_D$  – струм стоку;

$\mu_n$  – рухливість електронів в каналі МДН-транзистора.

Формули (1.31) і (1.32) записані в довгоканальному наближенні. Сімейство вихідних ВАХ такого МДН-транзистора показано на рис. 1.6, а. Зі зменшенням довжини каналу, форма ВАХ буде змінюватися і відрізнятися від (1.31) і (1.32) (рис. 1.6, б). Аналітичні вирази ВАХ короткоканального МДН-транзистора отримаємо за допомогою заміни в виразах (1.31) і (1.32) металургійної довжини каналу його ефективною величиною (1.14):

$$I_D = \frac{Z}{L_{eff}(V_D)} \mu_n C_I \left\{ [V_G - V_T(V_D)] V_D - \frac{V_D^2}{2} \right\}, \quad (1.33)$$

$$I_D = \frac{Z}{2L_{eff}(V_D)} \mu_n C_I [V_G - V_T(V_D)]^2. \quad (1.34)$$

Оскільки ефективна довжина каналу зменшується зі зростанням напруги на стоці, призводячи до істотного зменшення величини порогової напруги транзистора, то згідно з (1.33) на крутій ділянці вихідної ВАХ збільшується струм стоку, а згідно з (1.34), на пологій ділянці вихідної ВАХ збільшується нахил характеристики (рис. 1.6, б). Збільшення питомої ємності заслону дозволяє не тільки зменшити порогову напругу МДН-транзистора, але і збільшити струм насичення.

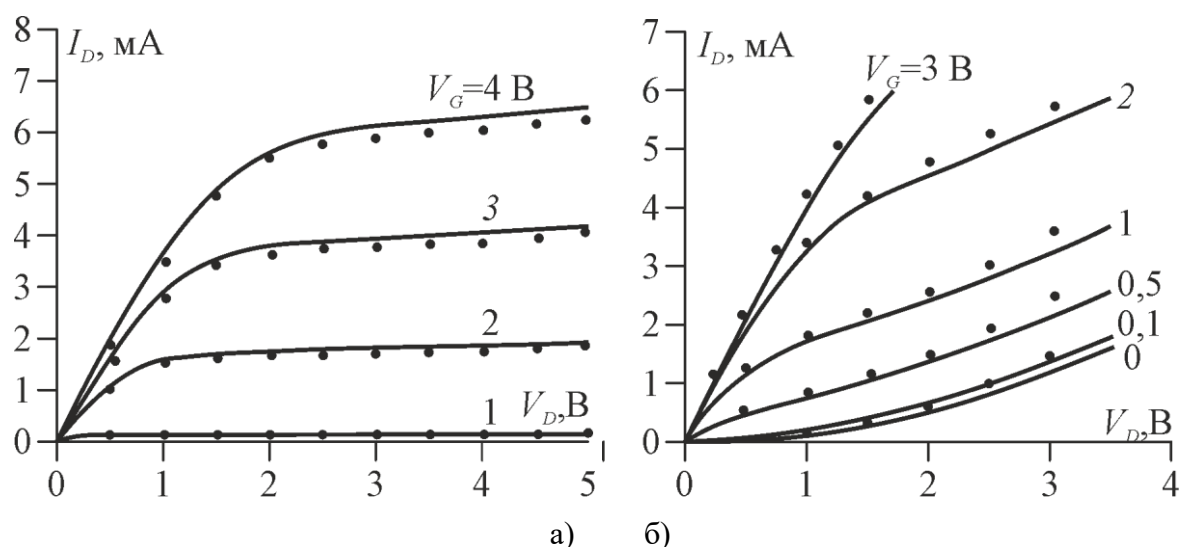


Рисунок 1.6 – Стокові характеристики МДН-транзистора з шириною каналу 30 мкм і довжиною каналу а) 0,73 мкм і б) 0,23 мкм [33]

Як показано в підрозділі 1.1, збільшення рівня легування підкладки дозволяє уникнути зміни ефективної ширини каналу під дією напруги стік-витік, отже ВАХ транзистора з малою довжиною каналу будуть описуватися рівняннями для довгоканального транзистора (1.31) і (1.32). Крім того, внаслідок зростання легування, зменшується прояв таких паразитних ефектів: явище змикання  $p$ - $n$  переходів стік-підкладка та витік-підкладка, наявність паразитного біполярного транзистора, явище пониження потенціального бар'єру  $p$ - $n$  переходу витік-підкладка від дією напруги стоку, протікання струму в каналі за напруги на заслоні нижче порогової (так званий підпороговий струм). Однак, підвищення рівня легування підкладки і пов'язане з цим зменшення ширини  $p$ - $n$  переходів стік-

підкладка та витік-підкладка призводять до появи нових небажаних ефектів. Так сильне електричне поле в  $p$ - $n$  переході стік-підкладка, збільшує ймовірність інжекції гарячих носіїв заряду в діелектрик, а в  $p$ - $n$  переході витік-підкладка призводить до зменшення напруги пробою. З іншого боку підвищення рівня легування підкладки потребує підвищення рівня легування стоку та витоку, що в свою чергу збільшить прояви описаних ефектів. Для запобігання цьому слід зменшувати напруги на витоці та стоці, але вони мають бути не більшими за порогову напругу (1.6), яка в свою чергу збільшується при збільшенні легування підкладки.

Збільшення питомої ємності заслону надає можливість зменшити негативні наслідки пов'язані з підвищенням концентрації домішки у підкладці. Так, збільшуючи питому ємність заслону можна зменшити порогову напругу МДН-транзистора, що дозволить знизити до необхідного рівня напруги стоку і витоку, а отже зменшити ймовірність пробою  $p$ - $n$  переходів. Зменшення напруги на електродах супроводжується зменшенням рівня інжекції гарячих носіїв заряду в діелектрик.

Збільшити питому ємність заслону, можна двома способами:

- а) зменшенням товщини плівки підзаслінного діелектрика  $d$ ;
- б) заміною підзаслінного діелектрика матеріалом з більшою діелектричною проникністю.

Перший спосіб є більш простим, оскільки не потребує змін в наявному технологічному процесі. Однак зменшуючи товщину плівки можна досягнути такої критичної товщини, за якої проявляються квантові ефекти та з'являється тунельний струм через діелектрик.

Заміна діелектрика на матеріал з більшою діелектричною проникністю дає можливість одночасно позбавитися тунельного струму через діелектрик, завдяки збільшенню його товщини, та зберегти необхідне значення питомої ємності.

### 1.3 Функціональні параметри МДН-транзистора

Крім діелектричної проникності, на параметри і характеристики транзистора впливають і інші параметри діелектрика: ступінь іонності (полярності) зв'язку, параметр кристалічної решітки, ефективний заряд в діелектрику, робота виходу і ширина забороненої зони [39].

В результаті аналізу роботи МДН-транзистора можна стверджувати наступне:

1. Зростання діелектричної проникності  $\epsilon_l$  призводить до збільшення питомої ємності заслону, і відповідно, збільшує щільність струму стоку, крутизну характеристики, провідність каналу і зменшує порогову напругу.
2. Зменшення ширини забороненої зони діелектрика  $E_{gl}$  призводить до зменшення висоти енергетичного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник і до зменшення ефективної маси частинки, що тунелює, а відповідно до збільшення струму витікання заслону.
3. Розбіжність в міжіонних відстанях і коефіцієнтах лінійного розширення діелектрика та напівпровідника призводить до збільшення ефективного заряду  $Q_{eff}$ , внаслідок цього зменшується рухливість носіїв заряду в каналі, крутизна характеристики і струм стоку і збільшується порогова напруга.

Таким чином, виникає задача вибору такого діелектрика, який дозволить збільшити питому ємність МДН-транзистора без погіршення інших його параметрів.

### 1.4 Аналіз існуючих критеріїв вибору діелектрика для МДН-структур

Одним з показників якості підзаслінного діелектрика є його ізоляційні властивості, що визначають величину струму заслону  $I_G$ . У загальному випадку струм заслону складається з двох компонент – тунельної  $I_{G_{tun}}$  і надбар'єрної  $I_{G_{ob}}$ . Через малу товщину діелектрика в МДН-приладах, тунельна складова струму

заслону переважає надбар'єрну і, отже, повний струм заслону буде визначатися в основному величиною тунельної складової [1]:

$$I_G \approx I_{G_{tun}} = LZ \frac{4\pi m^* q k_B^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m^* \Phi_b} d} e^{-\frac{q}{k_B T} \left( \frac{E_g}{2q} - |\Phi_B| + |V_{FB}| \right)} \left( e^{\frac{q|V_G|}{k_B T}} - 1 \right), \quad (1.35)$$

де  $m^*$  – ефективна маса носія заряду;  $T$  – температура;  $h$  – стала Планка;  $\Phi_b$  – висота енергетичного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник.

У випадку підкладки  $p$ -типу, висота енергетичного бар'єру  $\Phi_b$  дорівнює різниці енергій між дном зони провідності підзаслінного діелектрика і дном зони провідності напівпровідника, а в разі підкладки  $n$ -типу – дорівнює різниці енергій між стеєю валентної зони напівпровідника і стеєю валентної зони підзаслінного діелектрика.

Проведемо якісний аналіз залежності тунельного струму заслону від діелектричної проникності підзаслінного діелектрика. Насамперед зазначимо, що в (1.35) тільки один із співмножників залежить від параметрів підзаслінного діелектрика, тому для наочності перепишемо (1.35) у вигляді

$$I_{G_{tun}} \propto \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m^* \Phi_b} d\right). \quad (1.36)$$

З умови збереження питомої ємності заслону випливає, що при заміні підзаслінного діоксиду кремнію товщиною  $d_{SiO_2}$  на діелектрик, з відносною діелектричною проникністю  $\epsilon_I$ , слід змінювати товщину підзаслінного діелектрика відповідно до співвідношення

$$d = \frac{\epsilon_I}{\epsilon_{SiO_2}} d_{SiO_2}. \quad (1.37)$$

Тоді  $I_{G_{tun}}$  (1.36) дорівнює:

$$I_{G_{tun}} \propto \exp \left[ -\frac{4\pi\sqrt{2}}{h} \frac{d_{SiO_2}}{\varepsilon_{SiO_2}} \varepsilon_I \sqrt{m^* \Phi_b} \right] = \exp \left[ -\alpha \varepsilon_I \sqrt{m^* \Phi_b} \right]. \quad (1.38)$$

З виразу (1.38) видно, що залежність тунельного струму заслону від параметрів підзаслінного діелектрика визначається добутком  $\varepsilon_I \sqrt{m^* \Phi_b}$ . Оскільки в більшості випадків ефективна маса носіїв заряду  $m^*$  в тому чи іншому діелектрику невідома, то часто вважають її рівною масі електрона в вакуумі [1]. Тоді показником якості ізолюючих властивостей діелектрика в МДН-структурі може служити добуток  $\varepsilon_I \sqrt{\Phi_b}$ .

Визначення висоти енергетичного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник для електронів  $\Phi_{bn}$  і дірок  $\Phi_{bp}$  в загальному випадку є досить складним завданням. У першому наближенні, це завдання можна вирішити, на прикладі простої енергетичної діаграми МДН-структури, в припущенні, що робота виходу електрона з метала  $W_M$ , діелектрика  $W_I$  і напівпровідника  $W_S$  однакова (рис. 1.7):

$$W_M = W_I = W_S = |E_v - E_F|, \quad (1.39)$$

де  $E_v$  – енергетичний рівень вакууму.

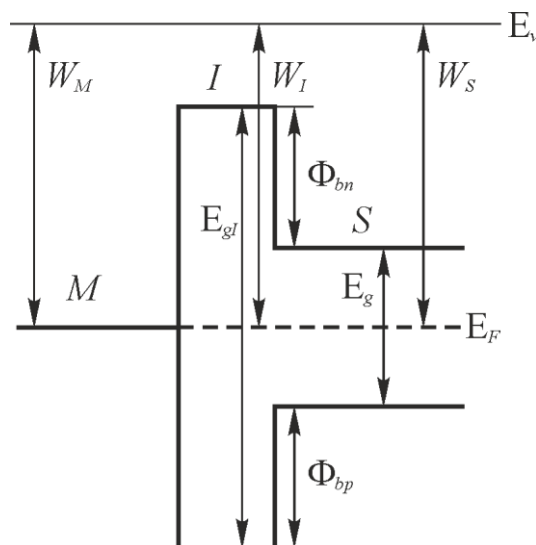


Рисунок 1.7 – Найпростіша енергетична діаграма МДН-структури для визначення висоти енергетичного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник



Тоді енергетичні бар'єри на межі діелектрик-напівпровідник для електронів  $\Phi_{bn}$  і дірок  $\Phi_{bp}$  будуть мати однакову висоту:

$$\Phi_{bn} = \Phi_{bp} = \Phi_b = (E_{gI} - E_g)/2. \quad (1.40)$$

Для встановлення взаємозв'язку між висотою енергетичного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник і відносною діелектричною проникністю діелектрика скористаємося правилом Мосса [1]:

$$E_{gI} = 77/\varepsilon_{Iel}^2, \quad (1.41)$$

де  $\varepsilon_{Iel}$  – електронна складова відносної діелектричної проникності діелектрика.

Оскільки відносна діелектрична проникність діелектрика складається з електронної  $\varepsilon_{Iel}$  і іонної  $\varepsilon_{Iion}$  складових

$$\varepsilon_I = \varepsilon_{Iel} + \varepsilon_{Iion}, \quad (1.42)$$

вираз (1.40) з урахуванням (1.41) приймає наступний вигляд:

$$\Phi_b = \frac{77}{2(\varepsilon_I - \varepsilon_{Iion})^2} - \frac{E_g}{2}. \quad (1.43)$$

Графік залежності висоти потенційного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник для електронів  $\Phi_{bn}$  і показника якості  $\varepsilon_I \sqrt{\Phi_{bn}}$  від відносної діелектричної проникності підзаслінного діелектрика  $\varepsilon_I$ , побудований на основі експериментальних даних, наведено на рис. 1.8.

З залежності, наведеної на рис. 1.8, випливає, що діелектрики з діелектричною проникністю  $\varepsilon_I > 40$  непридатні для використання в кремнієвих МДН-приладах, в силу зменшення як їх показників якості, так і висоти потенційного бар'єру ( $\Phi_b < 0,7$  eV). З іншого боку, видно, що для забезпечення високого потенційного

бар'єру на межі діелектрик-кремній ( $\Phi_b > 1 \text{ eV}$ ) слід використовувати діелектрики з  $\varepsilon_I < 30$  (рис. 1.8).

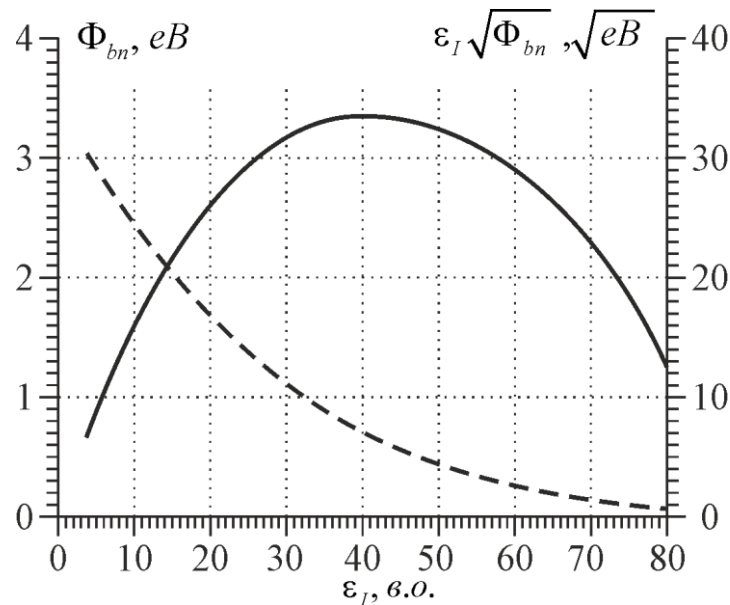


Рисунок 1.8 – Залежність висоти потенційного бар'єру на межі діелектрик-напівпровідник для електронів  $\Phi_{bn}$  (пунктирна лінія) і показника якості  $\varepsilon_I \sqrt{\Phi_{bn}}$  (суцільна лінія) від відносної діелектричної проникності підзаслінного діелектрика  $\varepsilon_I$  [1]

Розглянутий критерій вибору підзаслінного діелектрика не дає можливості здійснити вибір конкретного матеріалу, проте він вказує на існування обмеження по величині діелектричної проникності, тим самим дозволяючи звужити перелік діелектриків-претендентів для МДН-структур.

Для зменшення кількості кандидатів для заміни діоксиду кремнію в МДН структурах в роботі [25] було запропоновано критерій вибору, заснований на чисельному моделюванні процесів тунелювання носіїв заряду через діелектрик.

В основу цього критерію покладено функціональні залежності висоти потенційного бар'єру на межі діелектрик-кремній  $\Phi_b$  від відносної діелектричної проникності діелектрика за конкретних граничних умов (рис. 1.9). До цих умов відносять довжину каналу  $L$ , товщину підзаслінного діелектрика  $d_{SiO_2}$ , критичний струм заслону за заданої напруги на ньому  $J_{G_{tun}}(V_G)$ . Ці залежності побудовано як

для прямого тунелювання (пунктирна крива на рис. 1.9), так і для тунелювання по Фаулеру-Нордгейму (суцільна крива на рис. 1.9).

Відповідно до цього критерію придатними діелектриками вважаються ті, для яких пара  $\Phi_b$  і  $\epsilon_I$  лежить вище хоча б однієї з кривих. Так, за конкретних умов ( $L = 22$  нм,  $d_{SiO_2} = 5$  Å,  $J_{G_{tun}}(1\text{ В}) = 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>) придатними діелектриками з усіх розглянутих є  $Pr_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $LiNbO_3$  і  $La_2Cu_4O_4$  (рис. 1.9).

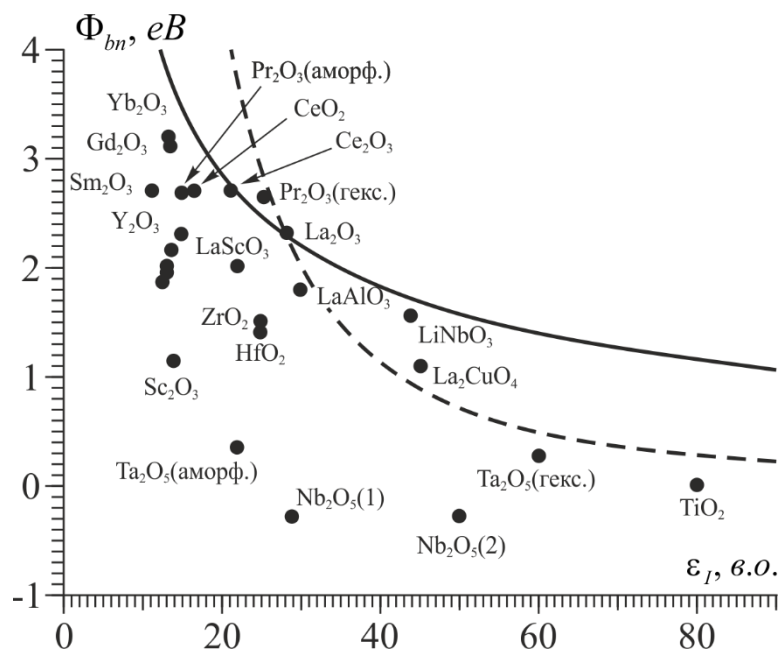


Рисунок 1.9 – Взаємозв'язок між висотою потенціального бар'єру на межі діелектрик-кремній в МДН-структурі і відносною діелектричною проникністю діелектрика. Теоретичні криві побудовані за умов:  $L = 22$  нм,  $d_{SiO_2} = 5$  Å,  $J_{G_{tun}}(1\text{ В}) = 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>, де суцільна лінія відповідає тунелюванню по Фаулеру-Нордгейму, а пунктирна – прямому тунелюванню [25]

Розглянутий критерій мінімізує кількість придатних матеріалів у порівнянні з попереднім, проте не позбавлений недоліків. Розрахунок теоретичних кривих є складним і, разом з тим, проводиться для кожного конкретного випадку товщини діелектрика і довжини каналу окремо. Таким чином, за різних вихідних умов розрахунок може давати різний результат, а отже в технологічному процесі буде необхідною зміна матеріалу. Це призведе до зміни технологічного маршруту.

Крім вже розглянутих критеріїв, в роботах [1, 39] пропонуються критерії, спрямовані на вибір конкретного діелектрика. Ці критерії засновані на врахуванні впливу ряду параметрів діелектричного матеріалу на властивості МДН-приладів. Відповідно до цього критерію, найбільш підходящим вважається діелектрик з найбільшим значенням, так званого, показника якості  $FM$ , який розраховується окремо:

а) для приладів на основі структури метал-діелектрик-кремній:

$$FM_{di} = W_{\varepsilon} \frac{\varepsilon_{c-f}}{\varepsilon_{c-f,op}} + W_{E_g} \frac{E_g}{E_{g,op}} + W_m \frac{m_t}{m_0} + W_{\chi} \frac{\chi_{di,op} - \chi_{di}}{\chi_{di,op}} + W_{\rho} \frac{\rho}{\rho_{op}} - W_{\alpha} \frac{|\alpha_{di} - \alpha_{Si}|}{\alpha_{Si}} - W_{CN} \frac{|CN_c - CN_{c,op}|}{CH_{c,op}} + W_d \frac{d_{di,phys} - d_{di,phys,op}}{d_{di,phys,op}}, \quad (1.44)$$

де  $\varepsilon_{c-f}$ ,  $\varepsilon_{c-f,op}$  – високочастотна відносна діелектрична проникність і її оптимальне значення;

$E_g$ ,  $E_{g,op}$  – ширини забороненої зони діелектрика і її оптимальне значення;

$m_t$  – ефективна маса електрона, що тунелює;

$m_0$  – маса електрона в вакуумі;

$\chi_{di}$ ,  $\chi_{di,op}$  – енергія спорідненості діелектрика і її оптимальне значення;

$\rho$ ,  $\rho_{op}$  – густина діелектрика і її оптимальне значення;

$\alpha_{di}$  – коефіцієнт лінійного теплового розширення діелектрика;

$\alpha_{Si}$  – коефіцієнт лінійного теплового розширення кремнію;

$CN_c$ ,  $CN_{c,op}$  – координаційне число катіона і його оптимальне значення;

$d_{di,phys}$ ,  $d_{di,phys,op}$  – необхідна фізична товщина діелектрика і її оптимальне значення;

$W_{\varepsilon}$ ,  $W_{E_g}$ ,  $W_m$ ,  $W_{\chi}$ ,  $W_{\rho}$ ,  $W_{\alpha}$ ,  $W_{CN}$ ,  $W_d$  – вагові коефіцієнти, відповідних параметрів;

б) для приладів на основі структури метал-high-k діелектрик-тунельно-тонкий SiO<sub>2</sub>-кремній:

$$FM_{high-k} = W_{\varepsilon} \frac{\varepsilon_{c-f}}{\varepsilon_{c-f,op}} + W_D \ln \left( e \frac{D_{it,op}}{D_{it}} \right) + W_{IL} \ln \left( e \frac{EOT_{IL,op}}{EOT_{IL}} \right) + \\ + W_{\phi} \ln \left( e \frac{\Phi_{MS,op}}{\Phi_{MS}} \right) + \frac{W_J}{5} \lg \left( \frac{J_{di,op}}{J_{di}} \right) + W_T \frac{T_{ther}}{T_{ther,op}} + W_{E_g} \frac{E_g}{E_{g,op}} + W_{EN} \frac{\Delta EN_{op}}{\Delta EN}, \quad (1.45)$$

де  $\varepsilon_{c-f}$ ,  $\varepsilon_{c-f,op}$  – високочастотна відносна діелектрична проникність і її оптимальне значення;

$D_{it}$ ,  $D_{it,op}$  – питома щільність енергетичних станів на межі діелектрика-напівпровідник і її оптимальне значення;

$EOT_{IL}$ ,  $EOT_{IL,op}$  – еквівалентна товщина оксиду, що визначається проміжним шаром діелектрика і її оптимальне значення;

$\Phi_{MS}$ ,  $\Phi_{MS,op}$  – різниця робіт виходу і її оптимальне значення;

$J_{di}$ ,  $J_{di,op}$  – густина струму витікання заслону і її оптимальне значення;

$T_{ther}$ ,  $T_{ther,op}$  – температура переходу діелектрика з аморфної фази в полікристалічну і її оптимальне значення;

$E_g$ ,  $E_{g,op}$  – ширини забороненої зони діелектрика і її оптимальне значення;

$\Delta EN$ ,  $\Delta EN_{op}$  – різниця в електронегативності між SiO<sub>2</sub> і діелектриком і її оптимальне значення;

$W_{\varepsilon}$ ,  $W_D$ ,  $W_{IL}$ ,  $W_{\phi}$ ,  $W_J$ ,  $W_T$ ,  $W_{E_g}$ ,  $W_{EN}$  – вагові коефіцієнти, відповідних параметрів.

Ці критерії передбачають вибір конкретного діелектрика, однак, результат вибору не гарантує достовірності, оскільки в ролі оптимальних (опорних) величин використовуються дані для гіпотетичного діелектрика.

Спільною метою всіх розглянутих критеріїв є вибір діелектрика для заміни діоксиду кремнію лише заради зменшення тунельного струму заслону в МДН-приладах виключно на основі кремнієвої підкладки.

Проведений аналіз існуючих критеріїв вибору діелектрика для МДН-приладів на основі кремнію, дозволив сформулювати мету і завдання дисертаційної роботи.

Метою роботи є розробка фізичних засад вибору діелектрика, одержання та дослідження плівок діоксиду церію для МДН-структур.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Проаналізувати вплив діелектрика на параметри й характеристики МДН-приладів.
2. Оцінити вплив електричних зарядів на якість межі діелектрик-напівпровідник.
3. Для обґрунтування критерію вибору діелектрика, розробити модель опису кристалічної решітки обмеженого кристала.
4. Розробити загальний критерій вибору діелектрика для МДН-структур.
5. Встановити взаємозв'язок між якістю межі діелектрик-напівпровідник і параметрами діелектрика.
6. На підставі розробленого критерію вибрати перспективний діелектрик для кремнієвих МДН-структур.
7. Виготовити й дослідити плівки діоксиду церію як діелектрика для МДН-структур, який найбільше відповідає вимогам критерію вибору.

## Висновки до розділу 1

В результаті проведеного аналізу встановлено, що параметри діелектрика відіграють важливу роль в роботі МДН-приладів:

- 1) збільшення питомої ємності заслону дозволяє зменшити вплив заряду ОПЗ, що відділяє канал від підкладки та ефективного заряду в діелектрику на порогову напругу МДН-транзистора;

- 2) від питомої ємності заслону залежить вигляд ВАХ МДН-транзистора, зокрема, її підвищення дозволяє збільшити струм насичення та позбутися ефектів, пов'язаних з підвищенням рівня легування підкладки;
- 3) розбіжність в міжіонних відстанях і коефіцієнтах лінійного розширення діелектрика та напівпровідника призводить до збільшення ефективного заряду в діелектрику;
- 4) заряд на межі діелектрик-напівпровідник впливає на напругу пробою, на рухливість носіїв заряду в каналі, а отже і на вигляд ВАХ та на стабільність ємності МДН-структури від температури.

Аналіз існуючих критеріїв вибору діелектрика для МДН-приладів, показав, що розробка нового критерію вибору діелектрика для МДН-структур є актуальною, оскільки відомі критерії мають на меті лише зменшення тунельного струму заслону, розроблені виключно для приладів на основі кремнієвої підкладки та не враховують величини ефективного заряду в діелектрику.

## РОЗДІЛ 2.

### ОБҐРУНТУВАННЯ КРИТЕРІЮ ВИБОРУ ДІЕЛЕКТРИКА ДЛЯ МДН-СТРУКТУР

Аналіз існуючих критеріїв вибору діелектрика для МДН-структур показує, що одні з них дозволяють лише звузити коло претендентів, а інші є складними і дають неоднозначний результат. Крім того, всі розглянуті критерії орієнтовані виключно для кремнієвої підкладки і переважно засновані на зменшенні тунельного струму. Однак, при заміні діелектрика в МДН-структурі необхідно враховувати не тільки параметри самого діелектрика, але і якість межі діелектрик-напівпровідник, яка має суттєвий вплив на порогову напругу МДН-приладу і на рухливість носіїв заряду у приповерхневому шарі напівпровідника. Якість межі діелектрик-напівпровідник характеризується величиною ефективного електричного заряду в діелектрику. Оскільки параметри МДН-структур і МДН-приладів поліпшуються при мінімізації цього заряду, візьмемо це за основу розрахунку загального критерію вибору діелектрика для МДН-структур з будь-якою напівпровідникової підкладкою. Для розробки критерію вибору діелектрика для МДН-структур на основі певної напівпровідникової підкладки, перш за все, розглянемо причини виникнення ефективного електричного заряду  $Q_{eff}$  і його вплив на параметри МДН-структури.

#### 2.1 Вплив межі діелектрик-напівпровідник на параметри МДН-структур

У загальному випадку, ефективний електричний заряд в діелектрику  $Q_{eff}$  може складатися з  $n$ -ї кількості електричних зарядів (далі зарядів), виникнення яких обумовлено різними причинами. Для найбільш вивченої системи Si–SiO<sub>2</sub> [3, 40–42] цей заряд включає: заряд рухливих іонів  $Q_m$ , заряд захоплений на рівнях пасток в діелектрику  $Q_{dt}$ , поверхневий захоплений заряд (заряд захоплений на межі



діелектрик-напівпровідник)  $Q_{it}$  і фіксований (нерухомий) заряд в діелектрику  $Q_f$  :

$$Q_{eff} = Q_m + Q_{dt} + Q_{it} + Q_f. \quad (2.1)$$

Вплив ефективного заряду в діелектрику насамперед проявляється у зміні порогової напруги  $\Delta V_{T Q_{eff}}$  (1.30):

$$\Delta V_{T Q_{eff}} = \frac{Q_{eff}}{C_1} = \Delta V_{T Q_m} + \Delta V_{T Q_{dt}} + \Delta V_{T Q_{it}} + \Delta V_{T Q_f}, \quad (2.2)$$

де  $\Delta V_{T Q_m}$ ,  $\Delta V_{T Q_{dt}}$ ,  $\Delta V_{T Q_{it}}$  і  $\Delta V_{T Q_f}$  – внесок в порогову напругу зарядів  $Q_m$ ,  $Q_{dt}$ ,  $Q_{it}$  і  $Q_f$ , відповідно.

Ця зміна порогової напруги призводить до зсуву ВФХ вздовж вісі напруги, напрямком зсуву визначається лише знаком заряду і не залежить від типу провідності підкладки. Так, позитивний заряд призводить до зсуву ВФХ в бік меншої напруги, а негативний – в бік більшої.

### 2.1.1 Характеристика зарядів на межі діелектрик-напівпровідник

Розташування складових ефективного заряду в структурі Si–SiO<sub>2</sub> показано на рис. 2.1. Як зазначено в [43], ця система зарядів може бути застосована для будь-якої структури діелектрик-напівпровідник.

Заряд рухливих іонів  $Q_m$ , зазвичай, обумовлений наявністю в діелектрику іонів лужних металів (Li, Na та ін.). Цей тип заряду, будучи завжди позитивним для випадку *p*-підкладки зменшує, а для *n*-підкладки збільшує порогову напругу  $V_T$ . Внесок цього заряду в порогову напругу  $\Delta V_{T Q_m}$  залежить від його розподілу в діелектрику за товщиною. Якщо максимум розподілу рухомого заряду знаходиться

далеко від межі діелектрик-напівпровідник, то заряд  $Q_m$  має слабкий вплив на порогову напругу, якщо ж поблизу – великий.

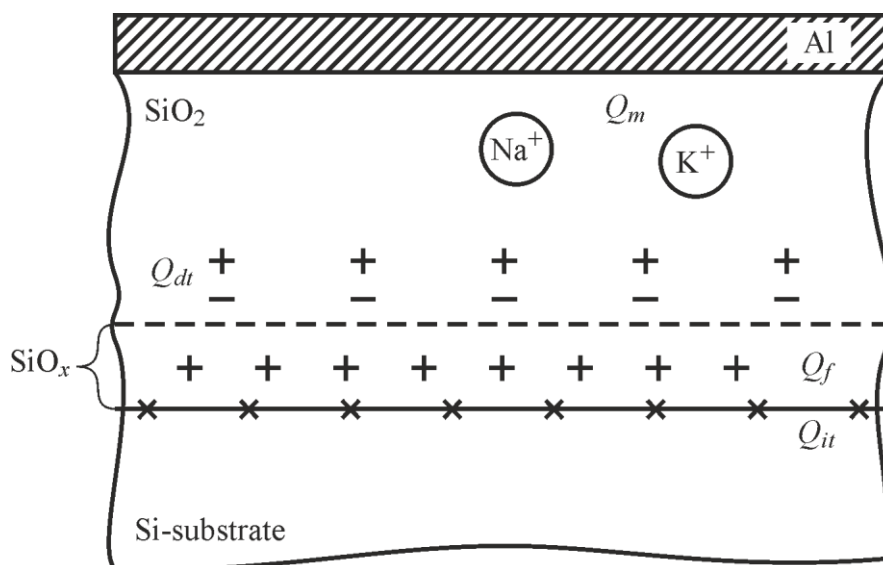


Рисунок 2.1 – Розташування електричних зарядів на межі діелектрик-напівпровідник і поблизу неї для структури Si-SiO<sub>2</sub> [3]

Наявність заряду  $Q_m$  в діелектрику і його величина визначається за зсувом ВФХ МДН-структури, вимірюної до та після термовипробовування – нагрівання та утримання нагрітої структури в зовнішньому електричному полі. За наявності цього заряду в МДН-структурі, ВФХ після термовипробовувань з негативним потенціалом на металевому електроді зсувається в бік більшої напруги, а після термовипробовувань з позитивним потенціалом – в бік меншої напруги. Величина заряду  $Q_m$  визначається за сумою зсувів за позитивної і негативної напруги на металевому електроді.

Поява заряду  $Q_m$  не обумовлено природою діелектрика і залежить лише від умов технологічного процесу формування діелектричної плівки, тому цей заряд може бути усунений удосконаленням цього процесу.

Заряд, захоплений на рівнях пасток в діелектрику  $Q_{dt}$ , зумовлений заповненням пасток, що знаходяться в об'ємі діелектрика. До таких пасток відносяться структурні дефекти утворені в процесі формування діелектричної плівки і при іонізуючому опроміненні або при інжекції гарячих носіїв заряду з

підкладки в діелектрик. [40]. В загальному випадку, знак заряду  $Q_{dt}$  визначається типом носіїв, що захоплені на центрах пасток, тобто може бути як додатним, так і від'ємним. Внесок цього заряду в порогову напругу  $\Delta V_{T Q_{dt}}$  залежить від розподілу заповнених пасток в діелектрику вздовж його товщини. Імовірність заповнення і звільнення пасток залежить від зовнішніх чинників (наприклад, температури) і призводить до нестабільності цього заряду в часі. Наявність заряду  $Q_{dt}$  не обумовлено природою діелектрика і для класичної системи Si-SiO<sub>2</sub> цей заряд усувається в наслідок відпалу при температурі понад 500°C.

Фіксований заряд в діелектрику  $Q_f$  – це вбудований в діелектрик заряд, обумовлений структурними дефектами в шарі діелектрика поблизу межі діелектрик-напівпровідник. Зазвичай, цей заряд позитивний, хоча теоретично розглядається можливість існування негативного заряду [44]. Походження цього заряду, пояснюється моделлю перехідного шару, і характеризується щільністю незаповнених (обірваних) зв'язків в діелектрику поблизу межі діелектрик-напівпровідник. Оскільки наявність перехідного шару в діелектрику обумовлено розбіжністю параметрів решітки діелектрика і напівпровідника, то для конкретної напівпровідникової підкладки заряд  $Q_f$  залежить тільки від властивостей діелектрика.

Поверхневий захоплений заряд  $Q_{it}$  обумовлений заповненням пасток (дефектів) на межі діелектрик-напівпровідник. За формальними ознаками, цей заряд дуже схожий з зарядом, захопленим на пастках в діелектрику  $Q_{dt}$ . Однак, пастки на межі діелектрик-напівпровідник, можуть без перешкод контактувати з вільними носіями заряду в напівпровіднику, що призводить до безперервного процесу заповнення і звільнення цих пасток, тоді як у разі пасток в діелектрику цей процес є вкрай важким. Тому поверхневий захоплений заряд  $Q_{it}$  досить незмінний в часі. Наявність пасток на межі діелектрик-напівпровідник, обумовлено незаповненістю зв'язків безпосередньо на цій межі, внаслідок просторового розупорядкування між елементарними складовими діелектрика і напівпровідника. Таким чином, для конкретної напівпровідникової підкладки величина заряду  $Q_{it}$  залежить тільки від діелектрика.

Підсумовуючи наведене, слід стверджувати, що вплив зарядів в діелектрику на порогову напругу і ВФХ МДН-приладу не є однозначним. Незважаючи на різну фізичну сутність першої пари зарядів ( $Q_m$  і  $Q_{dt}$ ), вони обидва призводять до нестабільності характеристик МДН-приладів, обумовленої перерозподілом і (або) зміною величини їх заряду в процесі експлуатації. Як вказувалось раніше, наявність цих зарядів не залежить безпосередньо від природи діелектрика і вони можуть бути усунуті в процесі виготовлення МДН-приладів. В силу цього заряди  $Q_m$  і  $Q_{dt}$  не можуть бути відправною точкою для розробки критерію вибору діелектрика для МДН-структур. Друга ж пара зарядів – фіксований заряд в діелектрику  $Q_f$  і поверхневий захоплений заряд  $Q_{it}$ , обумовлені обривом (незаповненістю) зв'язків в діелектрику і на межі діелектрик-напівпровідник, тобто у випадку конкретної напівпровідникової підкладки їх величина залежить тільки від діелектрика. Тому в подальшому будемо вважати, що ефективний заряд в діелектрику визначається тільки зарядами  $Q_f$  і  $Q_{it}$ :

$$Q_{eff} = Q_f + Q_{it}. \quad (2.3)$$

Таким чином, в основу критерію вибору діелектрика для МДН-структур повинна бути покладена мінімізація величини зарядів  $Q_f$  і  $Q_{it}$ .

### 2.1.2 Вплив ефективного заряду в діелектрику на вольт-фарадні характеристики МДН-структур

Наведений вище якісний опис зарядів не дозволяє точно оцінити вплив кожного з них на характеристики МДН-структур. Для кількісної оцінки впливу ефективного заряду  $Q_{eff}$  на ВФХ МДН-структури встановимо взаємозв'язок між напругою на МДН-структурі та її питомою ємністю виходячи з наступного:

а) Рівняння електронейтральності заряду з урахуванням (2.3) таке:

$$\sigma_M = \sigma_{sc} + \sigma_{it} + \sigma_f \quad (2.4)$$

де  $\sigma_M$  – щільність електричного заряду на металевому електроді

$\sigma_{sc}$  – щільність заряду в ОПЗ, яка відділяє інверсійний шар в напівпровіднику від підкладки;

$\sigma_{it}$  – щільність поверхневого захопленого заряду  $Q_{it}$ ;

$\sigma_f$  – щільність фіксованого заряду в діелектрику  $Q_f$ .

Величини  $\sigma_M$ ,  $\sigma_{eff}$ ,  $\sigma_{sc}$ ,  $\sigma_{it}$  і  $\sigma_f$  віднесені до одиниці площі межі діелектрик-напівпровідник.

б) Залежність напруги на металевому електроді  $V_G$  від поверхневого потенціалу визначається з урахуванням наступного:

- а. Зміна поверхневого потенціалу призводить до перерозподілу носіїв заряду в напівпровіднику і на межі діелектрик-напівпровідник, таким чином обумовлюючи залежність  $\sigma_{sc}$  і  $\sigma_{it}$  від потенціалу  $\psi_s$ .
- б. Заряд  $Q_f$  є фіксованим і нерухомим, він не залежить від поверхневого потенціалу і не вносить вклад в повну ємність МДН-структури, тому  $\sigma_f$  не залежить від  $\psi_s$ .

Тож, розділивши (2.4) на питому ємність заслону отримаємо шукану залежність:

$$V_G(\psi_s) = \Delta\phi_{ms} + \psi_s - \frac{\sigma_{sc}(\psi_s)}{C_I} - \frac{\sigma_{it}(\psi_s)}{C_I} - \frac{\sigma_f}{C_I}. \quad (2.5)$$

с) Залежність питомої ємності заслону, виходячи з визначення, що питома ємність  $C$  – це похідна поверхневої густини заряду  $\sigma$  по напрузі  $V$ , отримується в результаті диференціювання напруги на металевому електроді (2.5) по поверхневому потенціалу  $\psi_s$ :

$$C_{MIS}(\psi_s) = C_I \left( 1 - \frac{d\psi_s}{dV_G} \right) = \left( \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_{sc}(\psi_s) + C_{it}(\psi_s)} \right) \quad (2.6)$$

де  $C_l$  – питома ємність заслону;

$C_{sc}$  – питому ємність ОПЗ поблизу поверхні напівпровідника;

$C_{it}$  – питома ємність, обумовлена наявністю заряду  $Q_{it}$ .

d) Залежність щільності заряду  $\sigma_{it}$  від поверхневого потенціалу, в разі його рівномірного розподілу по ширині забороненої зони напівпровідника, визначається виразом

$$\sigma_{it}(\psi_s) = -qD_{it}(\psi_s - \phi_0), \quad (2.7)$$

де  $D_{it} [cm^{-2}eV^{-1}]$  – енергетична щільність поверхневого захопленого заряду.

e) Залежність питомої ємності, що відповідає заряду  $Q_{it}$ , від поверхневого потенціалу визначається з визначення питомої ємності:

$$C_{it}(\psi_s) = \frac{\partial \sigma_{it}(\psi_s)}{\partial \psi_s} = qD_{it}. \quad (2.8)$$

f) Щільність заряду  $\sigma_{sc}$  визначається як добуток абсолютної діелектричної проникності напівпровідника  $\epsilon_s \epsilon_0$  та електричного поля на його поверхні  $E_s$ . Для встановлення прямої залежності між поверхневим полем і потенціалом слід скористатися рівнянням Пуассона, виразами для розподілу носіїв заряду біля поверхні в напівпровіднику та умовою електронейтральності в його глибині. Тоді залежність  $\sigma_{sc}$  від поверхневого потенціалу має вигляд:

$$\sigma_{sc}(\psi_s) = -\frac{\epsilon_s \epsilon_0 \sqrt{2} F(\psi_s)}{\beta L_D}, \quad (2.9)$$

де  $\beta = q/(k_B T)$  – обернений температурний потенціал;

$L_D = \sqrt{\epsilon_s \epsilon_0 / (q \beta p_0)}$  – довжина екранування Дебая;

$F(\psi_s) = \sqrt{(1 - e^{-2\beta\phi_0})\psi_s\beta + (e^{\beta\psi_s} - 1)e^{-2\beta\phi_0} + e^{-\beta\psi_s} - 1}$  – безрозмірна функція Кінгстона [32].

г) Залежність питомої ємності, що відповідає заряду в ОПЗ, яка відділяє інверсійний шар в напівпровіднику від підкладки, визначається з визначення питомої ємності:

$$C_{sc}(\psi_s) = \frac{\partial \sigma_{sc}(\psi_s)}{\partial \psi_s} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D \sqrt{2}} \cdot \frac{e^{-2\beta\phi_0} (e^{\beta\psi_s} - 1) + (1 - e^{-\beta\psi_s})}{F(\psi_s)} \quad (2.10)$$

h) Оскільки вирази (2.7 – 2.10) мають складну залежність від поверхневого потенціалу, встановити пряму залежність питомої ємності МДН-структури від напруги на ній  $C_{MIS}(V_G)$  в загальному випадку неможливо, тому скористаємось параметричним представленням ВФХ:

$$\begin{cases} V_G(\psi_s) = \Delta\phi_{ms} + \psi_s - \frac{\sigma_{sc}(\psi_s)}{C_I} - \frac{\sigma_{it}(\psi_s)}{C_I} - \frac{\sigma_f}{C_I} \\ C_{MIS}(\psi_s) = \left\{ C_I^{-1} + [C_{sc}(\psi_s) + C_{it}(\psi_s)]^{-1} \right\}^{-1} \end{cases} \quad (2.11)$$

На рис. 2.2-2.4 представлено ВФХ побудовані аналітично у відповідності до (2.11) з урахуванням (2.7 – 2.10). Для побудови вихідними були такі параметри МДН-структури:  $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $\epsilon_I = 8$ ;  $T = 290 \text{ К}$ ;  $\Delta\phi_{ms} = 0,5 \text{ В}$ ;  $d_I = 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ .

З аналізу рис. 2.2 випливає що, на ділянці збагачення (напруга менше 0,4 В) ємність ОПЗ напівпровідника значно перевищує ємність діелектрика, що призводить до того, що ємність МДН-структури прагне зрівнятися з ємністю діелектрика (насичується). На ділянці збіднення і слабкої інверсії (діапазон напруги 0,5..1,2 В) ємність ОПЗ стає набагато менше ємності діелектрика і ємність МДН-структури визначається ємністю ОПЗ приповерхневого шару підкладки.

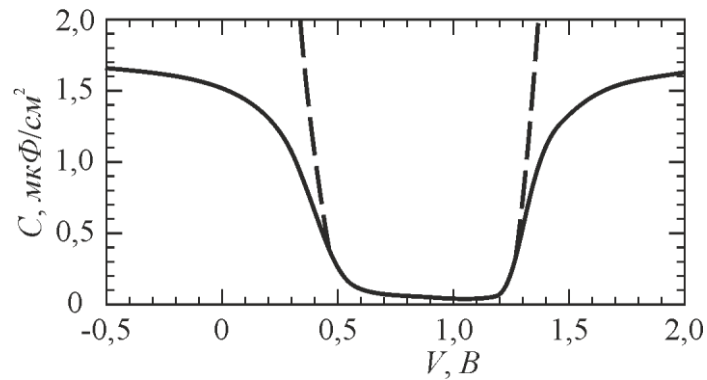


Рисунок 2.2 – ВФХ ідеалізованої ( $Q_{it} = 0$ ,  $Q_f = 0$ ) МДН-структури – суцільна лінія і залежність ємності ОПЗ від повної напруги на структурі – пунктирна лінія

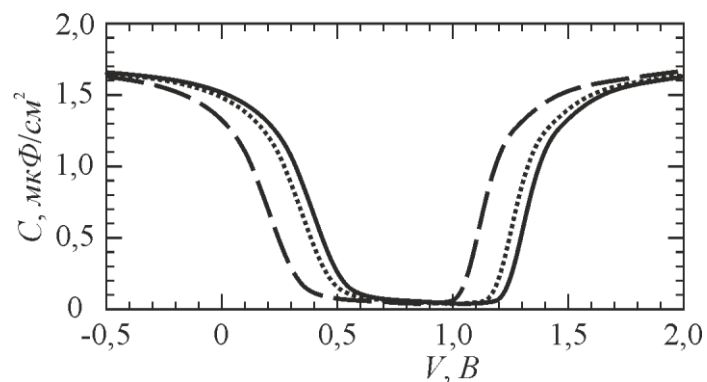


Рисунок 2.3 – ВФХ МДН-структури з  $Q_{it} = 0$ , за відсутності фіксованого заряду – суцільна лінія і за наявності фіксованого заряду:  $Q_f = 8 \cdot 10^{-8}$  Кл·см<sup>-2</sup> – точкова,  $Q_f = 3,2 \cdot 10^{-7}$  Кл·см<sup>-2</sup> – пунктирна лінії

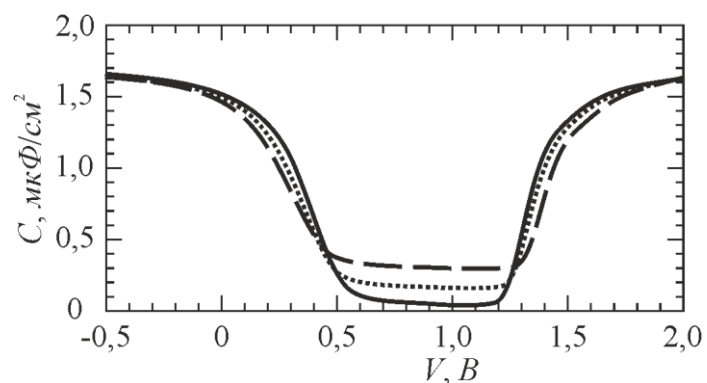


Рисунок 2.4 – ВФХ МДН-структури за  $Q_f = 0$ , за відсутності заряду  $Q_{it}$  – суцільна лінія і за наявності заряду  $Q_{it}$ :  $D_{it} = 9 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>·еВ<sup>-1</sup> – точкова,  $D_{it} = 2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>·еВ<sup>-1</sup> – пунктирна лінії

Аналізуючи вплив заряду  $Q_f$  на ВФХ МДН-структури (рис. 2.3), слід підкреслити, що цей заряд призводить лише до зсуву характеристики вздовж вісі



напруги і не спотворює форми ВФХ. На відміну від заряду  $Q_f$ , зміна заряду  $Q_{it}$  (рис. 2.4) призводить не тільки до зміни порогової напруги, але і до зміни форми ВФХ, а саме, до розширення ділянки збіднення і слабкої інверсії (діапазон напруги 0,5..1,2 В) і до збільшення ємності на цій ділянці.

З вищевикладеного випливає, що обидва заряди  $Q_f$  і  $Q_{it}$  мають істотний вплив на ВФХ МДН-структур. При цьому обидва заряди змінюють порогову напругу МДН-структури, від якої залежать вихідні ВАХ (1.31-1.32) МДН-транзистора. Крім того, взаємодія пасток на межі діелектрик-напівпровідник з носіями заряду в приповерхневому шарі напівпровідника впливає на їх рухливість: чим більше щільність пасток тим менша рухливість вільних носіїв заряду.

## 2.2 Концепція вибору діелектрика для МДН-структур

Вибір діелектрика для МДН-структур, що забезпечує високу якість межі діелектрик-напівпровідник, слід проводити за принципом найменшої суми  $Q_f$  і  $Q_{it}$  на межі з заданим напівпровідником. Таким чином, виникає задача аналітичного розрахунку величини цих зарядів для кожного діелектрика-претендента і заданої напівпровідникової підкладки.

Енергетичні рівні в забороненій зоні напівпровідника (пастки на межі діелектрик-напівпровідник) аналогічні до рівнів Тамма [32, 44, 45]. Тоді на межі напівпровідник-вакуум щільність пасток дорівнює числу незаповнених (вільних) зв'язків на одиницю площі цієї межі  $K_s$ . Аналогічно, на межі діелектрик-вакуум, щільність пасток буде дорівнювати  $K_l$ . Для розрахунку щільності пасток на межі діелектрик-напівпровідник  $\sigma_{it}$ , введемо такі обмеження:

1. Діелектрик і напівпровідника є абсолютно твердими тілами, тобто їх кристалічні решітки не розширюються і не звужуються на будь-якій межі: діелектрик-вакуум, напівпровідник-вакуум, діелектрик-напівпровідник. Це забезпечує відсутність фіксованого заряду в діелектрику ( $\sigma_f = 0$ ).

2. На межі діелектрик-напівпровідник незаповнені зв'язки напівпровідника прагнуть стати заповненими за рахунок об'єднання з таким самим зв'язком в діелектрику, і навпаки. Це забезпечує мінімум вільних зв'язків на межі і запобігає утворенню нового зв'язку з вже заповненою.

Базуючись на цих обмеженнях та з урахуванням (2.3), визначимо щільність ефективного заряду в діелектрику  $\sigma_{eff}$ :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{it} = |\kappa_S - \kappa_I|. \quad (2.12)$$

Перше обмеження на практиці не виконується, оскільки, під час нанесення діелектричної плівки на напівпровідникову підкладку, відбувається деформація кристалічної решітки діелектрика, поблизу межі діелектрик-напівпровідник. Схематично це показано на рис. 2.5, для випадку коли відстань між одиницями речовини в напівпровіднику (чорні точки) менше ніж в діелектрику (білі крапки). Тоді, в шарі діелектрика  $I_1$ , що найближчий до межі напівпровідникової підкладки  $S$ , щільність незаповнених зв'язків  $\kappa_{I1}$  буде відрізнятися від  $\kappa_I$ . Отже, отримаємо  $\sigma_{it}$ :

$$\sigma_{it} = |\kappa_S - \kappa_{I1}|. \quad (2.13)$$

Визначимо щільність фіксованого заряду  $\sigma_f$  (тобто заряду поблизу межі діелектрик-напівпровідник) як суму розірваних зв'язків між кожною парою деформованих шарів діелектрика (шари  $I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_n$  на рис. 2.5):

$$\sigma_f = \sum_{i=1}^{n-1} |\kappa_{I(i)} - \kappa_{I(i+1)}|, \quad (2.14)$$

де  $\kappa_{I(i)}$  і  $\kappa_{I(i+1)}$  – щільність незаповнених зв'язків  $(i)$ -го та  $(i+1)$ -го шарів діелектрика;  
 $n$  – кількість деформованих шарів в діелектрику.

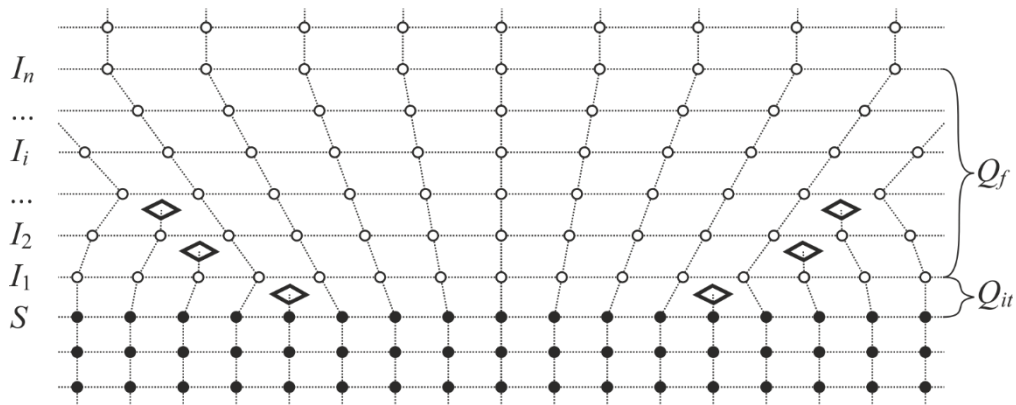


Рисунок 2.5 – Модель межі діелектрик-напівпровідник, де чорними точками позначені вузли кристалічної решітки напівпровідника, білими – діелектрика, а ромби – обірвані зв'язки

Відповідно до (2.3), щільність ефективного заряду є сумою (2.13) і (2.14):

$$\sigma_{eff} = |\kappa_S - \kappa_I| + \sum_{i=1}^{n-1} |\kappa_{I(i)} - \kappa_{I(i+1)}|. \quad (2.15)$$

Враховуючи що  $\kappa_{I(n)} = \kappa_I$ , після нескладних алгебраїчних перетворень отримаємо ефективну щільність заряду на межі діелектрик-напівпровідник:

$$\sigma_{eff} = |\kappa_S - \kappa_I|. \quad (2.16)$$

З рівності між (2.12) і (2.16) випливає, що ефективний заряд в діелектрику, визначається лише числом незаповнених зв'язків на межах діелектрик-вакуум  $\kappa_I$  і напівпровідник-вакуум  $\kappa_S$ .

Виходячи з вище викладеного, концепція вибору діелектрика для МДН-структур полягає в тому, що для обраної напівпровідникової підкладки придатним з шуканих діелектриків буде той, для якого величина  $\sigma_{eff}$ , визначена за (2.16), буде якомога меншою:

$$K = \min_{j=1..m} \{ \sigma_{eff} \} = \min_{j=1..m} \{ |\kappa_S - \kappa_{I(j)}| \}, \quad (2.17)$$

де  $m$  – загальна кількість діелектриків-претендентів;

$\kappa_{I(j)}$  – щільність незаповнених зв'язків на межі  $(j)$ -й діелектрик-вакуум.

Сформульована концепція вимагає розрахунку незаповнених зв'язків на межі двох речовин. Як було автором показано в роботі [46], це можливо за умови вирішення задач про опис як обмеженого кристала, так і межі кристал-кристал.

### 2.3 Межа двох середовищ в класичній моделі кристалічної решітки

В основу класичної моделі кристалічної решітки покладено поняття ідеального кристал, яке базується на наступних постулатах [47, 48]:

1. Кристал нескінченний, причому усі його точки ідентичні.
2. Кристал однорідний, тобто якщо задана точка в кристалічному просторі, то завжди знайдеться сфера радіуса  $R$ , всередині якої (за будь-якого її розміщення) завжди знайдеться хоч одна точка, гомологічна даній („сфера однорідності“).
3. Кристал дискретний, тобто існує, принаймні, одна така його точка, навколо якої можна описати сферу радіуса  $r < R$ , всередині якої не буде точок гомологічних їй („сфера дискретності“).

Отже, кристалічну решітку можна розглядати як нескінченну систему гомологічних точок (вузлів). Досить часто їх ототожнюють з матеріальними частками (молекулами, іонами, атомами), або з їх центрами ваги, або рівноваги. Такий підхід до опису кристалічної решітки будемо називати вузловим аспектом. Візуальною реалізацією вузлового аспекту виступають в двовимірному випадку – 5 плоских сіток, а в тривимірному – 14 решіток Браве .

Застосуємо класичну модель кристалічної решітки до розв'язку завдачі про обмежений кристал і межу кристал-кристал, знехтувавши першим постулатом ідеальності кристала. Для спрощення розглянемо два кристали, які мають однакові параметрами кристалічної решітки, але відрізняються симетрією і типом матеріальних частинок.

Побудова обмеженого кристала для кожного матеріалу окремо показано на рис. 2.6а, де вузли кристалічної решітки першої речовини позначені темними точками, а другого – світлими. Незважаючи на очевидність і простоту такого розв’язку, він є невірним, оскільки кожній комірці першого кристала повинен відповідати тільки один вузол кристалічної решітки (4 вузли на 4 комірки), тоді як другого – чотири вузли (16 вузлів на 4 комірки). Однак, як видно з побудови чотирьох комірок (рис. 2.6а) для першої речовини використовується 18 вузлів, а для другого – 38. Це призводить до абсурдності отриманого результату.

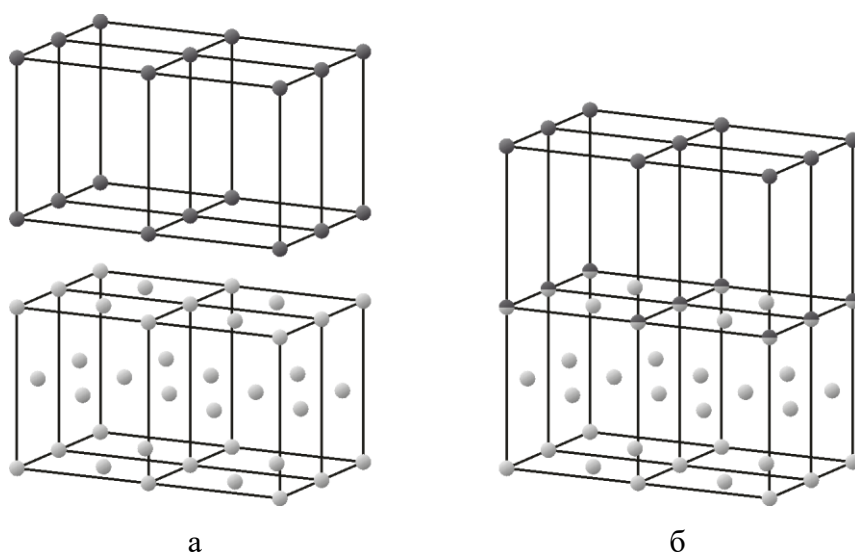


Рисунок 2.6 – Застосування вузлового аспекту до побудови моделей двох обмежених кристалів (а) і межі кристал-кристал (б). Темні точки – вузли першого кристалу, світлі – вузли другого кристалу, суцільні лінії – ребра комірок кристалу

Спроба побудови межі кристал-кристал, шляхом простого поєднання їх кристалічних решіток, що обумовлено рівністю їх параметрів решітки, показана на рис. 2.6б. Однак цей розв’язок призводить до абсурдності результату, оскільки в одній точці простору, повинні одночасно перебувати вузли обох речовин. Таким чином класичний розгляд кристалічної решітки не можна застосовувати до опису кристала обмеженого розміру.

## 2.4 Модель кристалічної решітки обмеженого кристала

Оскільки радіус сфери однорідності завжди більший за радіус сфери дискретності, при розгляді тієї чи іншої решітки є деяка вільність у виборі початку відліку в межах сфери дискретності. Виходячи з цього, змінюючи початок системи відліку в межах сфери дискретності, отримаємо новий опис кристалічної решітки, в межах постулатів класичної теорії. Вочевидь, застосування даного принципу дозволяє безліч описів для одного і того ж кристала. Найбільш оптимальним є зсув, що забезпечує збіг центра ваги нової кристалічної комірки з її геометричним центром, наприклад, розміщення вузла плоскої сітки на перетині діагоналей паралелограма, або вузла об'ємного кристала на перетині об'ємних діагоналей паралелепіпеда. Такий підхід до опису кристалічної решітки є моделлю опису обмеженого кристала і будемо називати надалі міжвузловим аспектом [46, 49–51].

Двовимірні кристали описуються 5 типами плоских сіток: паралелограмічна, прямокутна, ромбічна, квадратна і тригонально-ромбічна. Розглянемо міжвузловий аспект кристалічної решітки на прикладі паралелограмічної плоскої сітки, оскільки всі інші плоскі сітки є її окремими випадками (див. Додаток Б). Для цього зробимо зсув межі початкової комірки (рис. 2.7 а) відносно початку системи відліку решітки вздовж діагоналі примітивного паралелограма на половину її довжини. Описаний зсув показаний на рис. 2.7 б суцільною лінією.

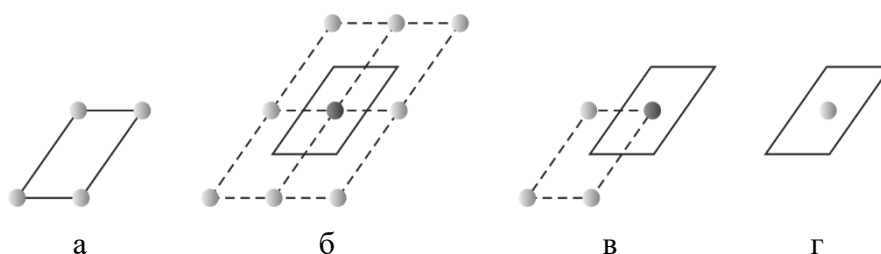


Рисунок 2.7 – Плоска паралелограмічна сітка в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

Таким чином всередині нової комірки знаходиться один вузол початкової комірки (рис. 2.7 в), а її межі в поєднанні з цим вузлом формують опис паралелограмічної плоскої сітки в міжвузловому аспекті (рис. 2.7 г).

Опис тривимірного кристала по суті не відрізняється від двовимірного. Єдиною, здавалося б, складністю є необхідність розгляду всіх 14 решіток Браве, однак, всі вони можуть бути зведені всього до шести узагальнених типів: примітивна ( $P$ ), ромбоєдрична ( $R$ ), гексагональна ( $H$ ), базоцентрована ( $B$ ), об'ємноцентрована ( $I$ ) і гранецентрована ( $F$ ) кристалічні решітки. Більш того, всі решітки Браве можуть бути описані в термінах примітивної комірки, тому розглянемо міжвузловий аспект кристалічної решітки на прикладі комірки  $P$ –типу (інші типи див. Додаток В). Для цього зробимо зсув меж початкової комірки (рис. 2.8, а) відносно початку системи відліку решітки вздовж об'ємної діагоналі примітивного паралелепіпеда на половину її довжини. Цей зсув зображено на рис. 2.8, б суцільною лінією. Таким чином, всередині нової комірки знаходиться один вузол початкової комірки (рис. 2.8, в), а межі, в поєднанні з цим вузлом, формують опис примітивної кристалічної решітки в міжвузловому аспекті (рис. 2.8, г).

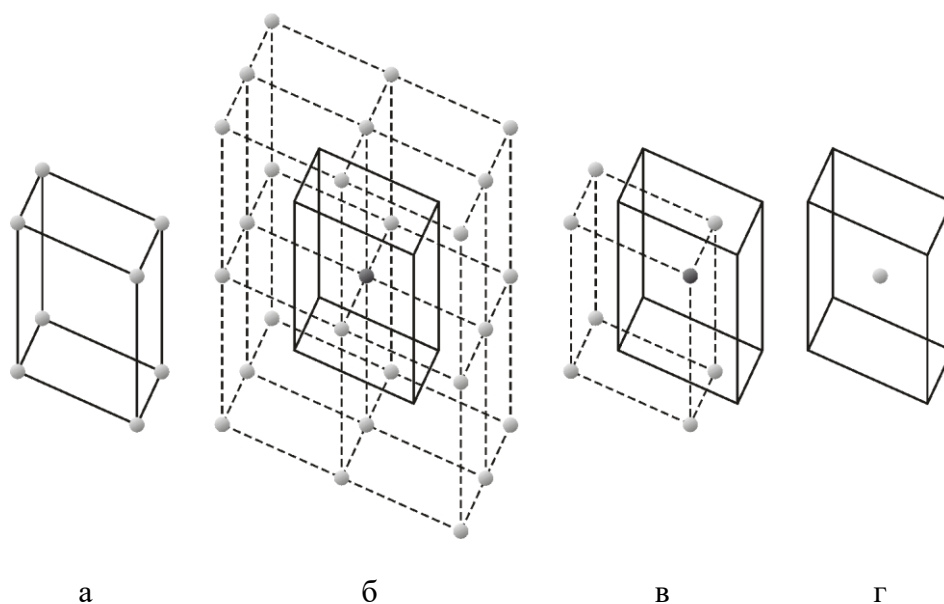


Рисунок 2.8 – Комірка кристалічної решітки типу  $P$  в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

Незважаючи на схожість опису комірок як у вузловому так і в міжвузловому аспектах, останній з них має ряд переваг:

1. У міжвузловому аспекті одній примітивній комірці належить один вузол аналогічної комірки класичного аспекту. Це дозволяє ввести таке поняття, як формульний комплекс (ФК) – мінімальна кількість речовини, що припадає на одну комірку в міжвузловому аспекті. В силу цього, кристалічна решітка може розглядатися як сукупність електрично нейтральних комірок.
2. У міжвузловому аспекті межі комірки – це такі місця кристалічної решітки, де ймовірність знаходження ФК дорівнює нулю.

Врахування усього вищевикладеного, дозволяє дати наступне феноменологічне визначення просторової решітки: просторова кристалічна решітка утворюється в результаті нескінченного повторення вузла трьома некомпланарними трансляціями, причому вузли, ряди і площини решітки являють собою такі місця решітки, в яких ймовірність знаходження формульних комплексів (ФК) дорівнює нулю. Математична та фізична несуперечливість запропонованого аспекту підтверджено в роботах [52, 53].

Застосуємо міжвузловий аспект кристалічної решітки до вирішення завдання про опис обмеженого кристалу і межі кристал-кристал.

Отже, вважаючи вихідні дані незмінними (див. підрозділ 2.3) здійснимо побудову обмеженого кристала для кожного матеріалу окремо, де вузли кристалічної решітки першої речовини позначені темними точками, а другої – світлими (рис. 2.9, *а*). Як видно, для побудови чотирьох комірок кристалічної решітки першого матеріалу знадобилося рівно чотири ФК (що відповідає чотирьом вузлам в класичному аспекті), а для другого матеріалу – 16 ФК (16 вузлів). Це відповідає необхідному числу вузлів для даного числа комірок.

Спроба побудови межі кристал-кристал, шляхом простого поєднання їх кристалічних решіток, що обумовлено збігом їх параметрів решітки, показана на рис. 2.9 *б*. Вочевидь, одержано математичну площину як межу між двома кристалами. Останнє вказує на те, що міжвузловий аспект може застосовуватися як до опису обмежених кристалів так і до опису межі кристал-кристал і отже може



бути моделлю обмеженого кристала, що може бути покладено в основу для розробки загального критерію вибору діелектрика.

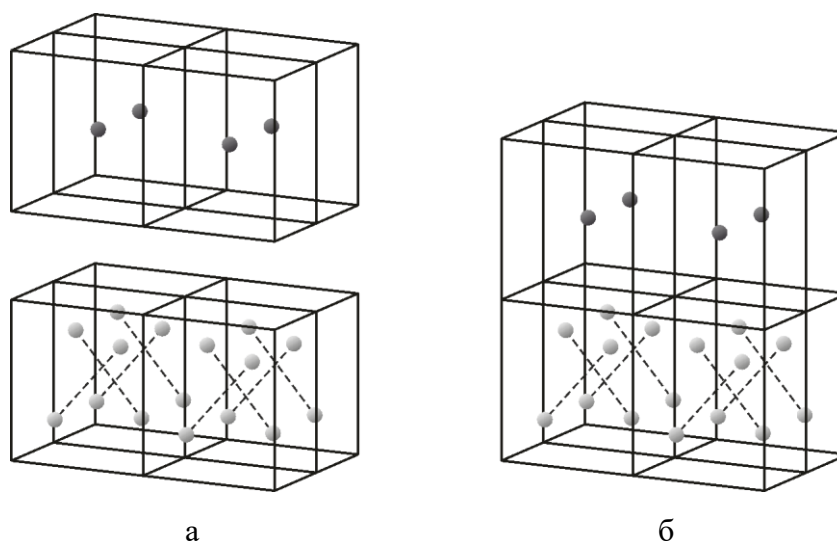


Рисунок 2.9 – Застосування міжвузлового аспекту для побудови моделей як двох обмежених кристалів (а), так і межі кристал-кристал (б)

## 2.5 Критерій вибору діелектрика для МДН-структур

В роботі [51] нами були показали наступні особливості міжвузлового аспекту кристалічної решітки:

1. Будь-яка кристалічна комірка може безпосередньо розглядатися як гармонічний осцилятор. Інакше кажучи, ряди і площини кристалічної решітки – це геометричні місця граничних положень гармонічних осциляторів речовини (ФК). Отже, як площину, так і простір можна виконати (заповнити) гармонічними осциляторами за тієї умови, що ряди і площини, одержуваної при цьому кристалічної решітки, повинні мати сенс місць, де ніколи не може бути знайдений ФК.

2. Будь-яка плоска кристалічна решітка може бути представлена еліпсами, а просторова – еліпсоїдами розташування ФК і проміжками їх відсутності. Сама ж плоска кристалічна решітка при цьому задається довжинами

двох сполучених діаметрів еліпса розташування ФК і одним кутом між ними, а просторова решітка – довжинами трьох сполучених діаметрів еліпсоїда і трьома кутами між ними. Відзначимо, що, в загальному випадку, кристалічні параметри речовини не будуть збігатися з довжинами цих діаметрів.

3. Міжвузловий аспект дозволяє розбити простір кристалічної решітки на дві незалежні одна від одної частини, а саме, на простір, що може середньостатистично бути зайнятим ФК (простір ФК) і на простір, який назовемо простором кристалічної порожнечі. Такий розгляд кристалічної решітки дозволяє стверджувати що, ідеальне кристалічне тіло заповнене, всього майже наполовину (в  $\pi/4$  разів для плоскої сітки, а для просторової комірки в  $\pi/6$  разів) і не залежить від симетрії кристала.

4. У будь-якому кристалічному тілі число зв'язків між окремими ФК в точності дорівнює шести і не залежить від симетрії решітки. Останнє впливає з того, що одиниця кристалічної матерії (ФК) зосереджена всередині еліпсоїда розташування, який оточений лише шістьма сусідніми еліпсоїдами розташування ФК, а отже, число зв'язків, що припадає на один ФК дорівнює шести. Іншими словами, кожен окремий ФК володіє лише трьома ступенями свободи.

Оскільки ФК має 3 ступені свободи, то на поверхню кожної грані від одного ФК виходить рівно один обірваний зв'язок. Таким чином, кількість обірваних зв'язків на межі кристал-вакуум можна визначити підрахувавши кількість ФК розташованих на поверхні кристала.

Скористаємось міжвузловим аспектом просторової кристалічної решітки для межі діелектрик-напівпровідник. Ідеалізуємо цю межу, а саме вважаючи, що обидва матеріали є абсолютно твердими тілами і на межі з вакуумом будь-якого з них є сітка однакових за площею ФК. В такому випадку, щільність обірваних зв'язків на межі кристал-вакуум дорівнює величині оберненій до цієї площі, а критерій (2.17) прийме такий вигляд:

$$K = \min_{i=1..n} \left\{ \left| \frac{1}{S_s} - \frac{1}{S_i} \right| \right\}, \quad (2.18)$$

де  $S_s$  – площа петлі плоскої сітки на межі напівпровідник-вакуум;

$S_i$  – площа петлі плоскої сітки на межі  $i$ -й діелектрик-вакуум.

Як відомо об'ємний кристал має кілька площин зрізу які не завжди збігаються з гранями кристалічної комірки. Крім того матеріал може мати аморфну або полікристалічну структуру. Тож, застосування виразу (2.18) для вибору діелектрика полягає у визначенні площі петлі плоскої сітки (яка відповідає ФК) на межі кристал-вакуум, що в загальному випадку є досить складним завданням. Оскільки об'єм кристалічної комірки інваріантний до будь-яких площин зрізу і до орієнтації кристала, то він може бути покладений в основу для спрощення вирішення цього завдання. Найпростіший спосіб для цього – провести аналогію між об'ємом реальної комірки кристала і відповідним їй об'ємом комірки найпростішої форми (кубічної), який припадає на електронеутральну одиницю речовини (наприклад позитивний і негативний іони для складних речовин), тоді критерій (2.18) прийме такий вигляд:

$$K = \min_{i=1..n} \left\{ \left| \frac{1}{a_s^2} - \frac{1}{a_i^2} \right| \right\}, \quad (2.19)$$

де  $a_s$  – ребро кубічної комірки електронеутральної одиниці речовини напівпровідника;

$a_i$  – ребро кубічної комірки електронеутральної одиниці речовини  $i$ -го діелектрика.

Для визначення об'єму цієї самої електронеутральної одиниці речовини врахуємо, що кількість таких одиниць в комірці реального кристала може бути більше однієї. Для цього визначимо кількість електронеутральних одиниць, що припадають на одну комірку зі співвідношення:

$$n_M = \text{round} \left( \frac{\rho}{m_M/V_{\text{cell}}} \right), \quad (2.20)$$

де  $\rho$  – густина речовини;

$m_M$  – маса молекули;

$V_{cell}$  – об'єм комірки, який дорівнює:

$$V_{cell} = a \cdot c \cdot b \cdot \delta \quad (2.21)$$

де  $a, b$  і  $c$  – параметри кристалічної решітки;

$\delta$  – коефіцієнт урахування форми комірки, який знаходиться за формулою:

$$\delta = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma} \quad (2.22)$$

де  $\alpha, \beta, \gamma$  – кути між  $b$  і  $c$ ,  $a$  і  $c$ ,  $a$  і  $b$ , відповідно.

Для простих речовин кількість електронейтральних одиниць речовини відповідає кількості молекул  $n_M$ . Так як одна молекула в складних речовинах може складатися з декількох іонів, а значить і містити кілька іонних зв'язків  $n_{ib}$ , то можна вважати, що комірка складається з  $n_{ib} \cdot n_M$  електронейтральних одиниць речовини. Наприклад, якщо один іон утворює пару одночасно з двома іншими іонами, тоді  $n_{ib} = 2$ .

Таким чином, об'єм, що припадає на одну електронейтральну одиницю речовини, для простих речовин дорівнює:

$$V_{simple} = \frac{V_{cell}}{n_M}, \quad (2.23)$$

а для складних:

$$V_{complex} = \frac{V_{cell}}{n_{ib} \cdot n_M}. \quad (2.24)$$

Оскільки, як було зазначено раніше, об'єм, який припадає на одну електронейтральну одиницю речовини прийнято вважати кубічним, то довжина ребра такого куба (середня довжина зв'язку) дорівнює:

$$\bar{a} = \sqrt[3]{V_{en}}, \quad (2.25)$$

де  $V_{en}$  – об'єм, що припадає на одну електронейтральної пару, який знаходиться з співвідношень (2.23) і (2.24) для простої і складної речовин відповідно.

Для прикладу, проведемо розрахунок цього параметра для одного металу (літію), і одного складного з'єднання (хлориду калію).

У літію (Li) кубічна кристалічна комірка з параметром решітки  $a = 3,51 \cdot 10^{-1}$  нм, густиною  $\rho = 3,53 \cdot 10^{-1}$  г/см<sup>3</sup> та масою молекули що дорівнює масі атома Li:  $m_M(\text{Li}) = 1,1526 \cdot 10^{-23}$  г. За формулою (2.21) розрахуємо об'єм комірки:

$$V_{\text{cell}}(\text{Li}) = (3,51 \cdot 10^{-1} \text{ нм})^3 = 4,3244 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3.$$

Тоді кількість іонів, що припадають на одну таку кристалічну комірку, відповідно до формули (2.20), дорівнює

$$n_M(\text{Li}) = \text{round}\left(\frac{3,53 \cdot 10^{-1} \text{ г/см}^3 \cdot 4,3244 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3}{1,1526 \cdot 10^{-23} \text{ г}}\right) = \text{round}(1,32) = 1.$$

Враховуючи що  $n_M = 1$ , об'єм, що припадає на одну молекулу, відповідно до формули (2.23), дорівнює об'єму комірки, тоді параметр середньої довжини зв'язку розрахований за формулою (2.25) дорівнює

$$\bar{a}(\text{Li}) = \sqrt[3]{4,3244 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3} = 3,51 \cdot 10^{-1} \text{ нм}.$$

Кристалічна комірка хлориду калію (KCl) також є кубічною з параметром решітки  $a = 6,292 \cdot 10^{-1}$  нм, густиною  $\rho = 1,984$  г/см<sup>3</sup> і масою молекули, що дорівнює сумі атомних мас її складових:

$$\begin{aligned} m_M(\text{KCl}) &= m_A(\text{K}) + m_A(\text{Cl}) = \\ &= 6,4924 \cdot 10^{-23} \text{ г} + 5,8871 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 1,2985 \cdot 10^{-22} \text{ г} \end{aligned}$$

Об'єм комірки (2.21) дорівнює:

$$V_{\text{cell}}(\text{KCl}) = (6,292 \cdot 10^{-1} \text{ нм})^3 = 2,491 \cdot 10^{-1} \text{ нм}^3 = 2,491 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Виходячи з хімічної формули, молекула KCl має один іонний зв'язок  $n_{ib} = 1$ . Кількість електронейтральних пар, що припадають на одну таку кристалічну комірку, відповідно до формули (2.20), дорівнює:

$$n_M(\text{KCl}) = \text{round} \left( \frac{1,984 \text{ г/см}^3 \cdot 2,491 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3}{1,2985 \cdot 10^{-22} \text{ г}} \right) = \text{round}(3,99) = 4.$$

Тоді, об'єм, що припадає на одну молекулу (2.23) дорівнює:

$$V_M(\text{KCl}) = \frac{2,491 \cdot 10^{-1} \text{ нм}^3}{4 \cdot 1} = 6,227 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3.$$

Середня довжина зв'язку, відповідно до (2.25), дорівнює:

$$\bar{a}(\text{KCl}) = \sqrt[3]{6,227 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3} = 3,964 \cdot 10^{-1} \text{ нм}.$$

З урахуванням параметра середня довжина зв'язку  $\bar{a}$ , щільність обірваних зв'язків на межі діелектрик-напівпровідник (2.16) та критерій (2.19) запишемо так:

$$\sigma_{eff} = \left| \frac{1}{\bar{a}_s^2} - \frac{1}{\bar{a}_i^2} \right|, \quad (2.26)$$

$$K = \min_{i=1..n} \left\{ \left| \frac{1}{\bar{a}_s^2} - \frac{1}{\bar{a}_i^2} \right| \right\}, \quad (2.27)$$

де  $\bar{a}_s$  і  $\bar{a}_i$  – середня довжина зв'язку напівпровідника й  $i$ -го діелектрика, відповідно.

Одержаний критерій (2.27) дає можливість обрати необхідний діелектрик для будь-якої підкладки.

## Висновки до розділу 2

Виходячи з аналізу зарядів в діелектрику і концепції вибору діелектрика встановлено:

- 1) якість межі діелектрик-напівпровідник визначається фіксованим зарядом в діелектрику і поверхневим захопленням зарядом;
- 2) щільність ефективного заряду в діелектрику визначається щільністю незаповнених зв'язків на межах діелектрик-вакуум і напівпровідник-вакуум;
- 3) класична теорія кристалічної решітки не може бути застосована до опису обмеженого кристала;
- 4) розроблений міжвузловий аспект кристалічної решітки, який є моделлю кристалічної решітки обмеженого кристала;
- 5) розроблено критерій вибору діелектрика для МДН-структур є незалежним від морфології діелектрика, кристалічної орієнтації підкладки і дозволяє вибрати діелектрик з високою якістю межі діелектрик-напівпровідник.

### РОЗДІЛ 3. ВИБІР ДІЕЛЕКТРИКА ДЛЯ КРЕМНІЄВИХ МДН-СТРУКТУР

Розроблений в попередньому розділі критерій вибору діелектрика, який базується на мінімізації ефективного заряду в діелектрику, вимагає підтвердження придатності застосування середньої довжини зв'язку  $\bar{a}$ . Для цього слід встановити зв'язок між  $\bar{a}$  і деяким фізичним параметром, який повинен бути унікальним для кожної речовини. У ролі такого параметру оберемо роботу виходу електрона  $W_e$ , виходячи з наступних міркувань:

- 1) оскільки параметр  $\bar{a}$  дорівнює середній відстані між складовими речовини, то в середньому він характеризує періодичність розташування цих складових в просторі;
- 2) періодичність розташування складових речовини в просторі формує поле електричних сил як всередині кристала, так і за його межами;
- 3) знання поля сил за межами кристала забезпечує розрахунок роботи виходу електрона  $W_e$ .

Таким чином, перш ніж здійснити вибір діелектрика, згідно з розробленим критерієм, необхідно верифікувати параметр середня довжина зв'язку  $\bar{a}$ , встановивши зв'язок між ним і роботою виходу електрона  $W_e$ .

#### 3.1 Вихідні положення для розрахунку роботи виходу електрона

Для розрахунку роботи виходу електрона з кристала необхідно визначити розподіл поля електричних сил, що діють на пробний електричний заряд, в кристалі і за його межами. Для цього скористаємося одновимірним наближенням, з параметром решітки одновимірного кристала рівним параметру середня довжина зв'язку  $\bar{a}$ . Згідно з положеннями кристалохімії, існує два крайніх випадку кристалічної решітки: іонний і ковалентний. Так “іонний” кристал буде являти собою ряд позитивних і негативних іонів (далі іонний), які чергуються, а



“ковалентний” кристал – ряд позитивних іонів поміщених в електронну рідину (хмара), яке компенсує заряд іонного ряду.

Для побудови одновимірної кристалічної решітки введемо такі обмеження :

1) в основі опису кристалічної решітки покладено міжвузловий аспект, що дозволяє описати межу кристал-вакуум;

2) кристалічна решітка розглядається в термінах примітивної комірки, оскільки цей підхід дозволяє описати будь-яку решітку Браве. В такому випадку в одній комірці знаходиться одна електронейтральна пара: один позитивний і один негативний іони в комірці іонного кристала, а в комірці ковалентного кристала – позитивний іон і електронна хмара, у якої абсолютне значення заряду дорівнює заряду іона;

3) складові кристалічної решітки зважені в вакуумі при температурі абсолютного нуля, що дозволяє знехтувати впливом температури, часу і макроскопічних властивостей речовини (наприклад, діелектричної проникності);

4) іони є точковими зарядами, що дозволяє застосовувати закони електростатики до їх опису;

5) маса пробного заряду значно менше маси частинок, що формують кристалічну решітку, це дозволяє знехтувати його впливом на розподіл електростатичних сил.

На рис. 3.1 схематично наведено описані іонний (а) і ковалентний (б) одновимірні кристали, обмежені в точці  $x=0$ . Чорними точками представлені негативні іони, білими точками – позитивні іони, а сірим кольором зображено електронна рідина.

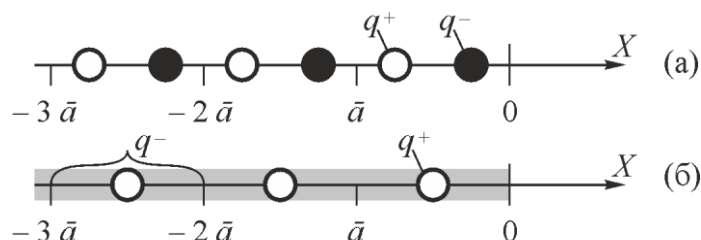


Рисунок 3.1 – Моделі іонного (а) і ковалентного (б) обмежених одновимірних кристалів,  $X = 0$  – межа кристалу-вакуум, зліва від якої знаходиться кристал, а справа – вакуум. Білі точки – позитивні іони; чорні – негативні іони; сіра область – електронна хмара (газ)

Виходячи з вище зазначених обмежень, для розрахунку поля сил в кристалі необхідно скористатися законом Кулона і принципом суперпозиції сил:

– Закон Кулона визначає силу, що діє на точковий заряд  $q_2$  з боку точкового заряду  $q_1$ :

$$\vec{F}_C = k_C \frac{q_1 q_2}{|\vec{r}_{12}|^2} \cdot \frac{\vec{r}_{12}}{|\vec{r}_{12}|}, \quad (3.1)$$

де  $\vec{r}_{12}$  – вектор спрямований від заряду  $q_1$  до заряду  $q_2$  з довжиною дорівнює відстані між цими зарядами;

$k_C = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$  – стала закону Кулона.

– Принцип суперпозиції сил свідчить, що якщо система зарядів складається з більш ніж двох одиниць, то сила, що діє на будь-який з них визначається як [54]:

$$\vec{F}_k = \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq k}}^m \vec{F}_n, \quad (3.2)$$

де  $\vec{F}_k$  – сила, що діє на  $k$ -й заряд з боку всієї системи;

$\vec{F}_n$  – сила, що діє на  $k$ -й заряд з боку  $n$ -го заряду, що визначається за законом Кулона (3.1);

$m$  – загальна кількість зарядів в системі.

Для розрахунку поля сил, що діють на позитивний пробний заряд  $q_t = +q$ , що знаходиться в точці  $X_t$ , з боку електронної хмари, припустимо, що нескінченно мала частина хмари довжиною  $dX$ , що знаходиться в точці з координатою  $X$  (рис. 3.2) має заряд  $dq$ , який дорівнює:

$$dq = \eta dX, \quad (3.3)$$

де  $\eta = q/\bar{a}$  – лінійна щільність заряду електронної хмари.

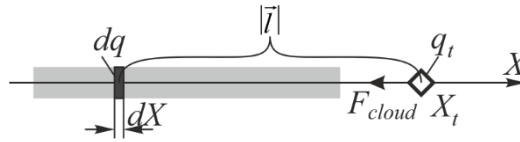


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення взаємодії пробного електричного заряду з електронною хмарою

Тоді сила, що діє на пробний заряд  $q_t$  з боку заряду  $dq$  з урахуванням (3.3) і відповідно до закону Кулона (3.1) дорівнюватиме:

$$d\vec{F} = k_c \frac{q^2}{\bar{a}} \frac{dX}{|\vec{l}|^2} \cdot \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|}, \quad (3.4)$$

де  $\vec{l}$  – вектор спрямований від заряду  $q_t$  до заряду  $dq$  з довжиною рівною відстані між цими зарядами:

$$|\vec{l}| = (X_t - X). \quad (3.5)$$

Загальна сила, що діє на пробний заряд з боку електронної хмари відповідно до принципу суперпозиції (3.2) визначається так:

$$\vec{F}_{\text{cloud}} = \int_{\text{cloud}} d\vec{F} \quad (3.6)$$

Сила, що діє на пробний заряд з боку позитивного (рис. 3.3, а - б) та негативного іона (рис. 3.3, в - г), відповідно до закону Кулона (3.1), в скалярній формі дорівнює:

$$F_n(X_t) = \begin{cases} +k_c q^2 |X_t - X_n|^{-2}, & X_t \geq X_n; \\ -k_c q^2 |X_t - X_n|^{-2}, & X_t < X_n. \end{cases} \quad (3.7)$$

$$F_n(X_t) = \begin{cases} -k_c q^2 |X_t - X_n|^{-2}, & X_t \geq X_n; \\ +k_c q^2 |X_t - X_n|^{-2}, & X_t < X_n. \end{cases} \quad (3.8)$$

З порівняння (3.7) і (3.8) випливає, що сила, яка діє на пробний заряд з боку негативного іона, відрізняються від сили, яка діє з боку позитивного іона, лише знаком, тому в подальшому обмежимося розглядом лише позитивних іонів, а для негативних скористаємося аналогічними виразами, помноженими на  $(-1)$ .

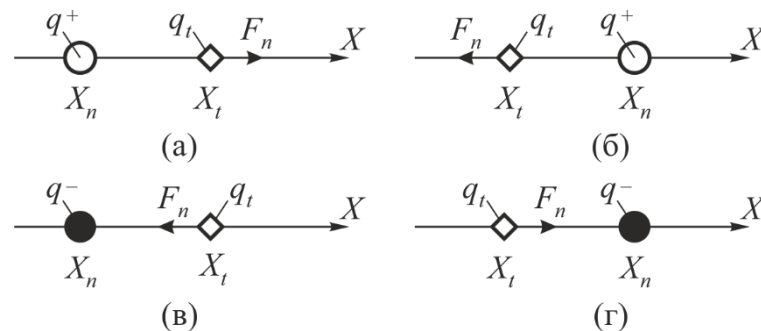


Рисунок 3.3 – Схематичне зображення взаємодія пробного позитивного заряду з позитивним (а-б) і негативним (в-г) іонами, які розташовані справа (а-в) і зліва (б-г) відносно нього

Для спрощення подальших розрахунків, встановимо базові співвідношення для сил, що діють на пробний заряд, розташований всередині комірки і за межами кристалу, з боку окремих елементів кристалічної решітки.

Силу, що діє на пробний заряд всередині комірки кристала  $(X \in [-\bar{a}/2; \bar{a}/2])$  з боку позитивного іона цієї комірки (рис. 3.4, а), відповідно до співвідношення (3.7), запишемо так:

$$F_{iic0}(X_t) = k_c q^2 \begin{cases} -X_t^{-2}, & X_t \in [-\bar{a}/2; 0]; \\ +X_t^{-2}, & X_t \in [0; \bar{a}/2]. \end{cases} \quad (3.9)$$

Сила, що діє на пробний заряд всередині комірки кристала  $(X \in [-\bar{a}/2; \bar{a}/2])$  з боку електронної хмари цієї комірки (рис. 3.4, б), відповідно до співвідношень (3.3-3.6), в скалярній формі визначається так:

$$F_{\text{eic}0}(X_t) = k_c \frac{q^2}{\bar{a}} \int_{-\bar{a}/2}^{\bar{a}/2} \begin{cases} +(X_t - X)^{-2} dX, & X \in [-\bar{a}/2; X_t]; \\ -(X_t - X)^{-2} dX, & X \in [X_t; \bar{a}/2]. \end{cases} \quad (3.10)$$

Проінтегрувавши (3.10) отримаємо:

$$F_{\text{eic}0}(X_t) = k_c q^2 \frac{1}{X_t^2 - (\bar{a}/2)^2}, \quad X_t \in [-\bar{a}/2; \bar{a}/2]. \quad (3.11)$$

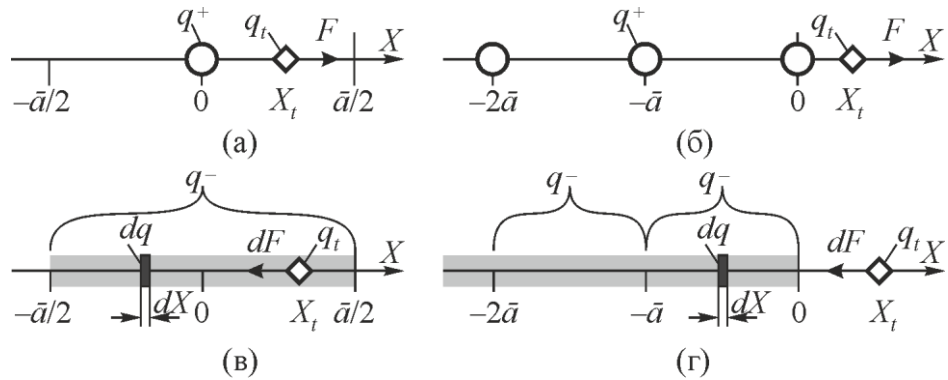


Рисунок 3.4 – Сили, що діють на пробний заряд свередині (а-б) і за межами (в-г) кристала з боку додатних іонів (а, в) і електронні хмари (б, г)

Аналогічно отримаємо силу, що діє з боку напівнескінченної електронної хмари, що починається в точці  $X = 0$  (рис. 3.4, з):

$$F_{\text{esi}0}(X_t) = -k_c \frac{q^2}{\bar{a}} \int_{-\infty}^0 (X_t - X)^{-2} dX, \quad X_t \in [0; +\infty], \quad (3.12)$$

що в результаті інтегрування дорівнює:

$$F_{\text{esi}0}(X_t) = -k_c \frac{q^2}{\bar{a}} \cdot \frac{1}{X_t} \quad X_t \in [0; +\infty]. \quad (3.13)$$

Відповідно до принципу суперпозиції (3.2), сила, що діє на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів, що починається в точці  $X = 0$  (рис. 3.4, в), з урахуванням (3.7), дорівнює:

$$F_{\text{isi}0}(X_t) = k_c q^2 \sum_{n=0}^{+\infty} (X_t + n \cdot \bar{a})^{-2}, \quad X_t \in [0; +\infty]. \quad (3.14)$$

До (3.14) застосуємо таку заміну [55]:

$$\sum_{n=0}^{+\infty} (z + n)^{-2} = \Psi_1(z), \quad (3.15)$$

де  $\Psi_1(z)$  – спеціальна функція, відома як тригамма-функція.

З урахуванням заміни (3.15) співвідношення (3.14) запишемо так:

$$F_{\text{isi}0}(X_t) = \frac{k_c q^2}{\bar{a}^2} \Psi_1\left(\frac{X_t}{\bar{a}}\right), \quad X_t \in [0; +\infty]. \quad (3.16)$$

Для наочності, подальші розрахунки будемо проводити без урахування масштабного коефіцієнта

$$K_F = \frac{k_c q^2}{\bar{a}^2} \quad (3.17)$$

і у відносних одиницях довжини

$$x = \frac{X_t}{\bar{a}}. \quad (3.18)$$

Тоді, з урахуванням (3.17) і (3.18), співвідношення (3.9), (3.11), (3.13) і (3.16) набудуть спрощеного вигляду:

$$f_{\text{iic}0}(x) = \begin{cases} -x^{-2}, & x \in [-1/2; 0]; \\ +x^{-2}, & x \in [0; +1/2]. \end{cases} \quad (3.19)$$

$$f_{\text{eic}0}(x) = \frac{2x}{x^2 - (1/2)^2}, \quad x \in [-1/2; 1/2], \quad (3.20)$$

$$f_{\text{isi}0}(x) = \Psi_1(x), \quad x \in [0; +\infty], \quad (3.21)$$

$$f_{\text{esi}0}(x) = -x^{-1}, \quad x \in [0; +\infty]. \quad (3.22)$$

### 3.2 Розподіл електричних сил в глибині кристала

Розглянемо сили, що діють на пробний заряд, усередині комірки, розташованої в глибині іонного кристала,  $(x \in [-1/2; 1/2])$ . Для комірки в одновимірному іонному кристалі можливі два варіанти розташування позитивного і негативного іонів відносно її центру. Вважаючи, що радіуси позитивного і негативного іонів однакові, отримаємо, що згадані варіанти розташування іонів будуть відрізнятися тільки напрямком сили, що діє на пробний заряд. Тому доцільно розглядати лише половину комірки в проміжку між іонами  $(x \in [-1/4; 1/4])$ .

Розглянемо всі сили, що діють на пробний заряд у відповідній половині комірки, а саме:

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів, розташованих зліва відносно центра комірки:

$$f_{\text{i psil}}(x) = f_{\text{isi}0}\left(x + \frac{1}{4}\right); \quad (3.23)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів, розташованих справа відносно центра комірки:

$$f_{\text{i psir}}(x) = -f_{\text{isi}0}\left(-x + \frac{3}{4}\right); \quad (3.24)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду негативних іонів, розташованих зліва відносно центра комірки:

$$f_{\text{i nsil}}(x) = -f_{\text{isi}0}\left(x + \frac{3}{4}\right); \quad (3.25)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду негативних іонів, розташованих справа відносно центра комірки:

$$f_{\text{insir}}(x) = f_{\text{isi0}}\left(-x + \frac{1}{4}\right). \quad (3.26)$$

Відповідно до співвідношень (3.23)-(3.26) і з урахуванням (3.21), сума сил, що діють з боку всіх іонів, розташованих зліва відносно центру дорівнює:

$$f_{\text{ipnl}}(x) = \Psi_1\left(x + \frac{1}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right), \quad x \in \left[-\frac{1}{4}; +\infty\right], \quad (3.27)$$

а сума сил, що діють з боку всіх іонів, розташованих справа відносно центру дорівнює:

$$f_{\text{ipnr}}(x) = \Psi_1\left(\frac{1}{4} - x\right) - \Psi_1\left(\frac{3}{4} - x\right), \quad x \in \left[-\infty; \frac{1}{4}\right]. \quad (3.28)$$

Тоді повна сума всіх сил, що діють на пробний заряд в досліджуваному інтервалі дорівнює:

$$f_{\text{ipn}}(x) = \Psi_1\left(x + \frac{1}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right) + \Psi_1\left(\frac{1}{4} - x\right) - \Psi_1\left(\frac{3}{4} - x\right), \quad x \in \left[-\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\right] \quad (3.29)$$

і зображена на рис. 3.5.

Аналогічно, отримаємо вираз для випадку, коли позитивний іон знаходиться справа від центра комірки:

$$f_{\text{inp}}(x) = \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{1}{4}\right) + \Psi_1\left(\frac{3}{4} - x\right) - \Psi_1\left(\frac{1}{4} - x\right), \quad x \in \left[-\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\right], \quad (3.30)$$

Відповідно до співвідношень (3.29) і (3.30) розподіл сил в іонному кристалі далеко в глибині буде відповідати рис. 3.6.





$$f_{c\,eic}(x) = f_{eic0}(x), \quad (3.31)$$

$$f_{c\,iic}(x) = f_{iic0}(x): \quad (3.32)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів, розташованих зліва від центра комірки:

$$f_{c\,isil}(x) = f_{isi0}(x+1); \quad (3.33)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів, розташованих справа від центра комірки:

$$f_{c\,isir}(x) = -f_{isi0}(-x+1); \quad (3.34)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченної електронної хмари, розташованого зліва від комірки:

$$f_{c\,esil}(x) = f_{esi0}(x+1/2); \quad (3.35)$$

- сили, що діють на пробний заряд з боку напівнескінченної електронної хмари, розташованого справа від комірки:

$$f_{c\,esir}(x) = -f_{esi0}(1/2-x). \quad (3.36)$$

Відповідно до співвідношень (3.31)-(3.36) і з урахуванням (3.19)-(3.22) сили, що діють на пробний заряд з боку іонної складової ковалентного кристала дорівнюють:

$$f_{ci}(x) = \begin{cases} -x^{-2} + \Psi_1(x+1) - \Psi_1(-x+1), & x \in \left[-\frac{1}{2}; 0\right]; \\ x^{-2} + \Psi_1(x+1) - \Psi_1(-x+1), & x \in \left[0; \frac{1}{2}\right], \end{cases} \quad (3.37)$$

а сили, що діють з боку електронної складової:

$$f_{ce}(x) = \frac{2x}{x^2 - (1/2)^2} - \frac{1}{x+1/2} - \frac{1}{-x+1/2} = 0. \quad (3.38)$$

Оскільки електронна складова в глибині ковалентного кристала дорівнює нулю, сума всіх сил в такому кристалі дорівнюватиме лише силі, що діє з боку іонів решітки (3.37):

$$f_{ic}(x) = \begin{cases} -x^{-2} + \Psi_1(x+1) - \Psi_1(-x+1), & x \in \left[-\frac{1}{2}; 0\right]; \\ x^{-2} + \Psi_1(x+1) - \Psi_1(-x+1), & x \in \left[0; \frac{1}{2}\right]. \end{cases} \quad (3.39)$$

Розподіл сил в комірці ковалентного кристала, що діють з боку електронних хмар (3.31), (3.35), (3.36) і з боку іонної складової (3.37) зображені на рис. 3.7. Розподіл електричних сил далеко в глибині ковалентного кристала (3.39) наведено на рис. 3.8.

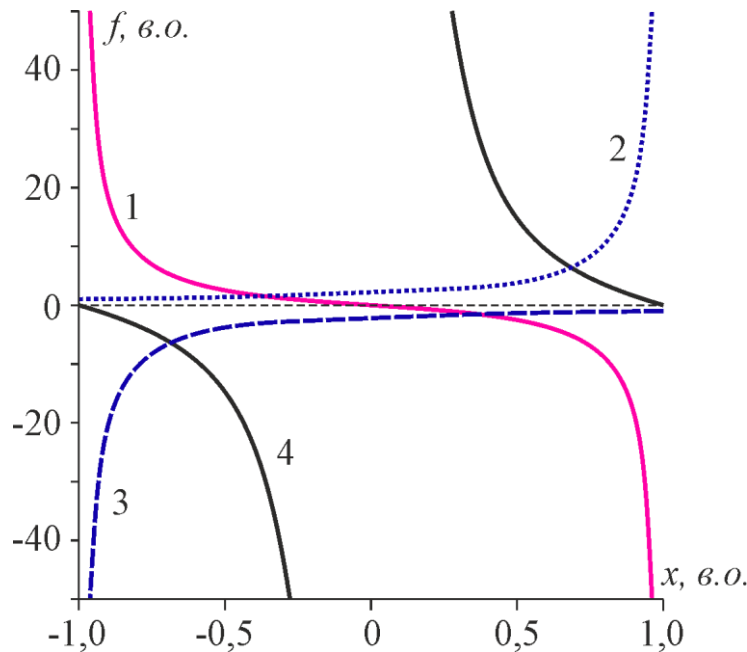


Рисунок 3.7 – Розподіл сил, що діють на пробний заряд з боку електронної хмари комірки (1), з боку напівнескінчених електронних хмар справа (2) і зліва (3) і з боку позитивних іонів (4) в комірці, розташованій в глибині ковалентного кристала

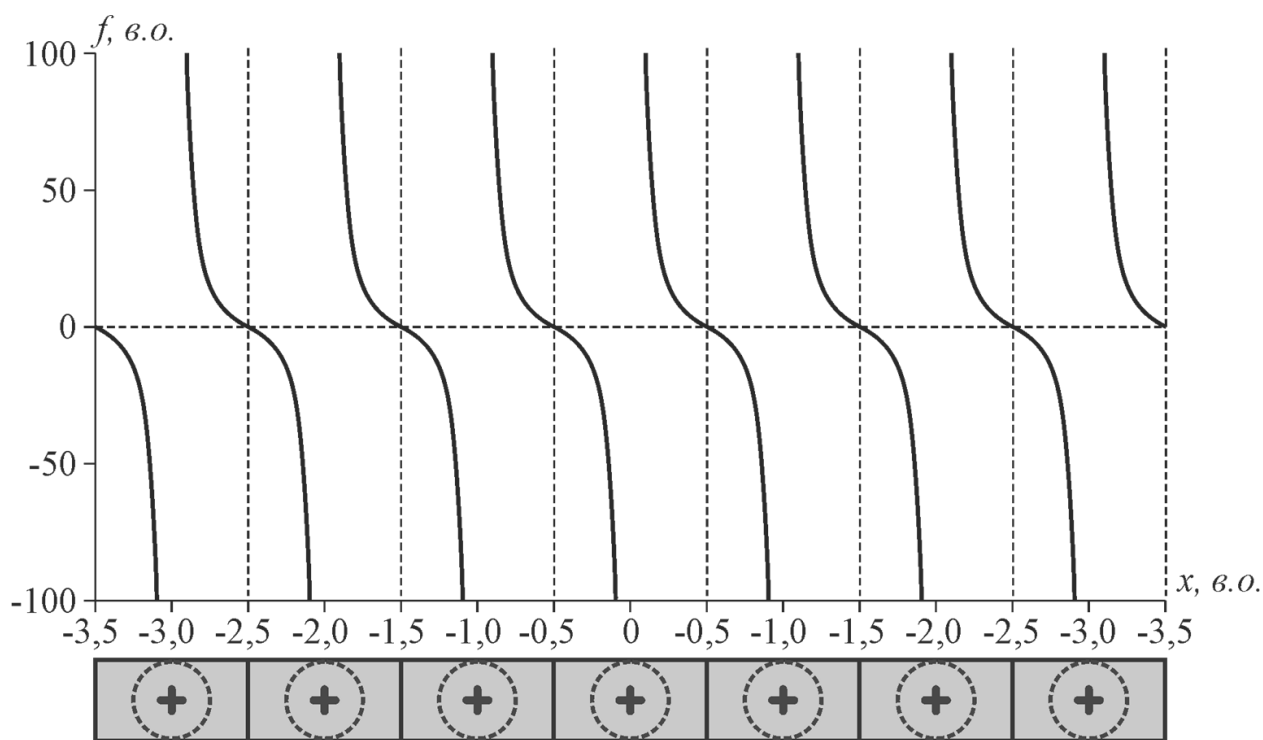


Рисунок 3.8 – Розподіл електричних сил в глибині ковалентного кристала

### 3.3 Розподіл електричних сил за межами кристалу

Сили, що діють на пробний заряд в комірці кристала поблизу межі кристал-вакуум відрізняються від сил, що діють на пробний заряд в глибині кристала. Це обумовлено відсутністю заряджених частинок в області вакууму. Також це зумовлює особливості в розподілі сил за межами кристалу. Розглянемо зазначені особливості для „іонного“ і „ковалентного“ кристалів, враховуючи, що межа кристал-вакуум збігається з початком відліку ( $x = 0$ ).

Оскільки поблизу межі в іонному одномірному кристалі можуть бути як позитивні, так і негативні іони, необхідно розглядати обидва випадки. Однак, слід зазначити, що ці випадки будуть відрізнятися один від одного лише напрямом дії сили, тому, розглянемо докладно один з варіантів, а другий отримаємо за аналогією.

Розглянемо іонний кристал, для випадку, коли іонний ряд починається з позитивного іона. Сила, що діє на пробний заряд в комірці поблизу межі кристал-

вакуум включає в себе сили, що діють з боку напівнескінченного ряду позитивних і негативних іонів зліва від центра комірки:

$$f_{i \text{ if } \text{psil}}(x) = f_{i \text{ si}0}(x + 5/4), \quad (3.40)$$

$$f_{i \text{ if } \text{nsil}}(x) = -f_{i \text{ si}0}(x + 3/4), \quad (3.41)$$

і з боку одного позитивного іона справа від центру:

$$f_{i \text{ if } \text{pi}}(x) = f_{i \text{ ic}0}(x + 1/4). \quad (3.42)$$

На основі співвідношень (3.40)-(3.42) і з урахуванням (3.19) і (3.21) загальна сила, що діє на пробний заряд в крайній половині комірки і за межами кристала дорівнює:

$$f_{i \text{ ifp}}(x) = \begin{cases} \Psi_1\left(x + \frac{5}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right) - \left(x + \frac{1}{4}\right)^{-2}, & x \in \left[-\frac{3}{4}; -\frac{1}{4}\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{5}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right) + \left(x + \frac{1}{4}\right)^{-2}, & x \in \left[-\frac{1}{4}; +\infty\right]. \end{cases} \quad (3.43)$$

Розподіл сил, що діють на пробний заряд в крайній половині комірки іонного кристала і за його межами, сума цих сил, а також (для порівняння) розподіл сил в комірці, розташованій в глибині кристала, зображені на рис. 3.9.

Аналогічно до описаного вище, можна отримати сили, що діють на пробний заряд поблизу межі іонний кристал-вакуум, для випадку, коли іонний ряд починається з негативного іона:

$$f_{i \text{ ifn}}(x) = \begin{cases} \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{5}{4}\right) + \left(x + \frac{1}{4}\right)^{-2}, & x \in \left[-\frac{3}{4}; -\frac{1}{4}\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{3}{4}\right) - \Psi_1\left(x + \frac{5}{4}\right) - \left(x + \frac{1}{4}\right)^{-2}, & x \in \left[-\frac{1}{4}; +\infty\right]. \end{cases} \quad (3.44)$$

Розподіл сил в такому випадку аналогічний зображеному на рис. 3.9, але дзеркально відображено відносно осі просторових координат.

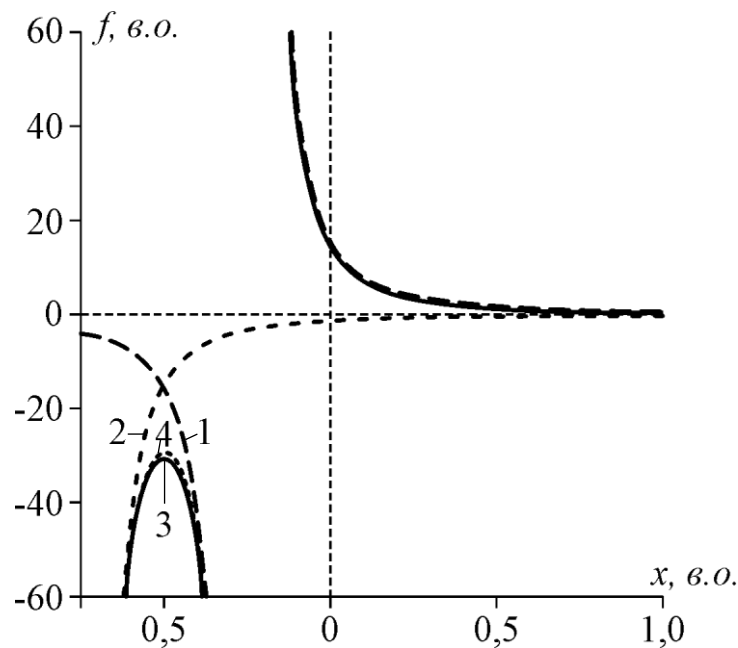


Рисунок 3.9 – Розподіл сили, що діє на пробний заряд з боку позитивних іонів (1), з боку негативних іонів (2) і з боку всіх іонів (3 – суцільна лінія), поблизу межі іонний кристал - вакуум для випадку, коли іонний ряд починається з позитивного іона. Сума сил, що діє на пробний заряд в глибині іонного кристала (4)

Для комірки на межі ковалентного кристала розглянемо такі два випадки: коли в крайній комірці присутній і відсутній електрон. Для першого випадку, сили, що діють на електрон в крайній комірці складаються з сил, що діють з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів зліва від комірки:

$$f_{\text{cif isil}} = f_{\text{isi0}}(x + 3/2), \quad (3.45)$$

напівнескінченної електронної хмари зліва від комірки:

$$f_{\text{cif esil}} = f_{\text{esi0}}(x + 1), \quad (3.46)$$

а також іона та електронної хмари цієї комірки відповідно:

$$f_{\text{cif iic}} = f_{\text{iic}0}(x + 1/2), \quad (3.47)$$

$$f_{\text{cif eic}} = f_{\text{eic}0}(x + 1/2). \quad (3.48)$$

Слід зазначити, що за межами кристалу іонна складова така ж як і в крайній комірці, за  $x > -1/2$ , а електронна складова дорівнює силі, що діє з боку напівнескінченної хмари зліва від межі кристал-вакуум:

$$f_{\text{cif esil}} = f_{\text{esi}0}(x). \quad (3.49)$$

Таким чином, виходячи з співвідношень (3.45) – (3.49) і з урахуванням (3.19) – (3.22) іонна складова сили, що діє на пробний заряд в крайній комірці ковалентного кристала і за його межами дорівнює:

$$f_{\text{cif il}}(x) = \begin{cases} \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) - \left(x + \frac{1}{2}\right)^2, & x \in \left[-1; -\frac{1}{2}\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) + \left(x + \frac{1}{2}\right)^2, & x \in \left[-\frac{1}{2}; +\infty\right], \end{cases} \quad (3.50)$$

а електронна складова дорівнює:

$$f_{\text{cif el}}(x) = \begin{cases} \frac{1}{x}, & x \in [-1; 0]; \\ -\frac{1}{x}, & x \in [0; +\infty]. \end{cases} \quad (3.51)$$

Виходячи з співвідношень (3.50) та (3.51) отримаємо суму всіх сил, що діють на пробний заряд в крайній комірці ковалентного кристала та за його межами:

$$f_{\text{cif1}}(x) = \begin{cases} \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) - \left(x + \frac{1}{2}\right)^{-2} + \frac{1}{x}, & x \in \left[-1; -\frac{1}{2}\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) + \left(x + \frac{1}{2}\right)^{-2} + \frac{1}{x}, & x \in \left[-\frac{1}{2}; 0\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) + \left(x + \frac{1}{2}\right)^{-2} - \frac{1}{x}, & x \in [0; +\infty]. \end{cases} \quad (3.52)$$

Сили, що діють на пробний заряд, в крайній половині комірки ковалентного кристала, за його межами і сума цих сил зображені на рис. 3.10.

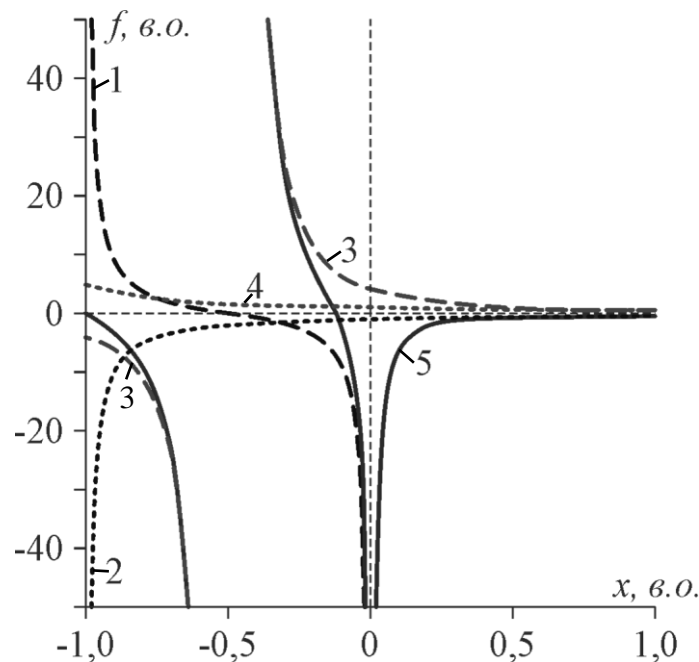


Рисунок 3.10 – Сили, що діють на пробний заряд на межі ковалентний кристал - вакуум, з боку електронних хмар усередині комірки (1) і зліва від комірки (2), з боку позитивного іона комірки (3), з боку напівнескінченного ряду позитивних іонів (4) і сума всіх сил (5), за умови цілісності крайньої клітинки

Для випадку, коли в крайній комірці немає електронної хмари, іонна складова залишається незмінною:



$$f_{\text{cif i 2}}(x) = \begin{cases} \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) - \left(x + \frac{1}{2}\right)^2, & x \in \left[-1; -\frac{1}{2}\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) + \left(x + \frac{1}{2}\right)^2, & x \in \left[-\frac{1}{2}; +\infty\right], \end{cases} \quad (3.53)$$

а електронна складова сили, що діє на пробний заряд в крайній комірці співпадає з силою, що діє за межами кристала та дорівнює силі, що діє з боку напівнескінченної електронної хмари (3.20):

$$f_{\text{cif e 2}}(x) = -\frac{1}{x+1}, \quad x \in [-1; +\infty]. \quad (3.54)$$

Тоді сума всіх сил, що діють на межі ковалентний кристал - вакуум, за відсутності електронної хмари в крайній комірці дорівнює:

$$f_{\text{cif 2}}(x) = \begin{cases} \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) - \left(x + \frac{1}{2}\right)^{-2} - \frac{1}{x+1}, & x \in \left[-1; -\frac{1}{2}\right]; \\ \Psi_1\left(x + \frac{3}{2}\right) + \left(x + \frac{1}{2}\right)^{-2} - \frac{1}{x+1}, & x \in \left[-\frac{1}{2}; +\infty\right]. \end{cases} \quad (3.55)$$

Сили, що діють на пробний заряд в крайній комірці ковалентного кристала і за його межами (за наявності чи відсутності електронної хмари в крайній комірці), а також (для порівняння) розподіл сил в комірці, розташованій в глибині кристала, зображено на рис. 3.11.

Таким чином, одержано розподіл поля електричних сил, що діють на пробний електричний заряд в крайній комірці іонного кристалу (3.43), (3.44) і ковалентного (3.52), (3.55) кристалів і за їх межами. Це дає можливість розрахувати роботу виходу електрона з кристалу.

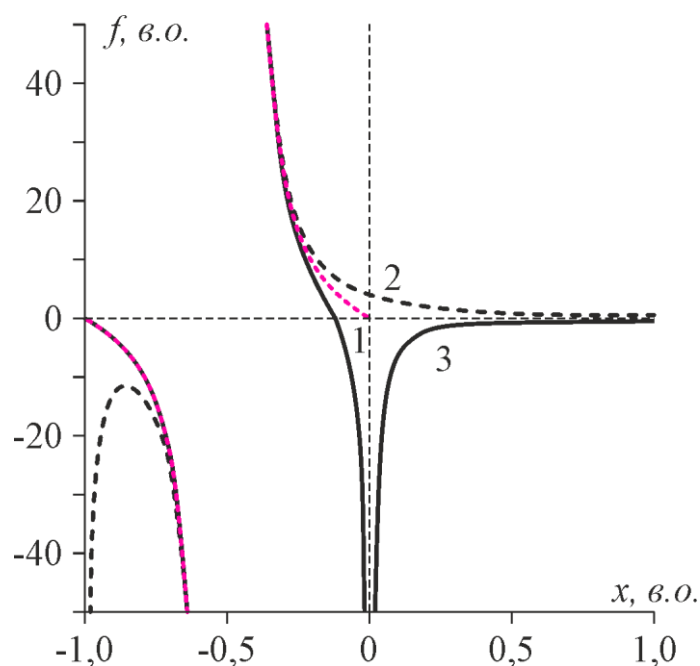


Рисунок 3.11 – Розподіл сил в глибині кристала ковалентного кристала (1) і поблизу межі ковалентний кристал-вакуум, за умови відсутності (2), або наявності (3) електронної хмари в крайній комірці

### 3.4 Розрахунок роботи виходу електрона

Робота електричного поля по переміщенню заряду  $q_t$  в цьому полі з точки  $X_1$  в точку  $X_2$  дорівнює різниці потенціальної енергії в цих точках:

$$W_F = \Pi_2 - \Pi_1. \quad (3.56)$$

Співвідношення (3.56) для випадку, коли  $\Pi_1 \leq \Pi_2$ , характеризує роботу поля над зарядом (проекція поля сил на напрям руху  $q_t$  додатна – сили відштовхування), а для випадку  $\Pi_1 > \Pi_2$ , зручніше розглядати роботу, яку необхідно виконати заряду для переміщення в цьому полі (проекція сил поля на напрям руху  $q_t$  від'ємна – сили притягання):

$$W_q = -W_F. \quad (3.57)$$

З іншого боку,  $W_F$  визначається як:

$$W_F = \int_{X_1}^{X_2} F(X_t) dX_t. \quad (3.58)$$

Вочевидь, якщо робота (3.57) необхідна для переміщення негативного заряду з поверхні матеріалу ( $X_1 = 0$ ) в нескінченність ( $X_2 = +\infty$ ) більше нуля, то вона збігається з роботою виходу електрона з матеріалу [56]. Отже з (3.57-3.58) робота виходу електрона з матеріалу, коли межа матеріал-вакуум збігається з нулем, за умови, що  $F(X_t)|_{X_t \geq 0} \geq 0$ , дорівнює:

$$W = - \int_0^{+\infty} F(X_t) dX_t, \quad (3.59)$$

Для розрахунку роботи виходу електрона з крайньої комірки одновимірного кристала, слід в формулу (3.59) замість  $F(X_t)$  підставити значення поля сил, які діють за межами кристалу на негативний заряд. За методикою наведеної вище (п. 3.1) перейдемо до відносних одиниць довжини (3.18), вводячи масштабуючий коефіцієнт:

$$K_w = \frac{k_c q^2}{a}. \quad (3.60)$$

Тоді, з урахуванням того, що розрахунок сил проведено для позитивного пробного заряду, отримаємо такий вираз для роботи виходу електрона:

$$A = \int_0^{+\infty} f(x) dx. \quad (3.61)$$

Для розрахунку роботи виходу електрона з іонного кристала врахуємо, що поверхня іонного кристала є електронейтральною, тобто вона одночасно складається як з негативних, так і з позитивних іонів, які розташовані на кінцях напівнескінчених одновимірних іонних рядів так як це показано на рис. 3.12.

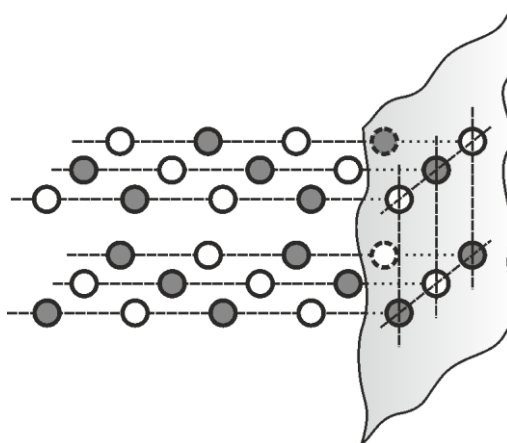


Рисунок 3.12 – Модель межі об'ємний іонний кристал – вакуум, сформованої з одновимірних напівнескінчених іонних рядів

Для випадку, негативного іона на поверхні, слід проінтегрувати вираз (3.44) за координатою від нуля до нескінченності:

$$A_{in} = \int_0^{+\infty} \left[ \Psi_1 \left( x + \frac{3}{4} \right) - \Psi_1 \left( x + \frac{5}{4} \right) - \left( x + \frac{1}{4} \right)^{-2} \right] dx = -\pi. \quad (3.62)$$

У випадку, позитивного іона на поверхні з (3.43) аналогічно отримаємо:

$$A_{ip} = \pi. \quad (3.63)$$

Отримані результати дозволяють стверджувати, що в разі негативного іона на поверхні, на електрон діють сили відштовхування і йому не потрібно виконувати роботу проти сил, для переміщення в нескінченність ( $A < 0$ ). У разі позитивного іона у поверхні, на електрон діють сили притягання, для подолання яких необхідно

виконати роботу ( $A > 0$ ) рівну в відносних одиницях  $\pi$ . Таким чином, роботу виходу з іонного кристала, в відносних одиницях, можна записати так:

$$A_i = \pi, \quad (3.64)$$

а з урахуванням масштабуючого коефіцієнта (3.60), робота виходу дорівнює [57]:

$$W_i = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^2 \pi}{4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-21}} \frac{1}{\bar{a}} = 7,2479 \cdot 10^{-19} \frac{1}{\bar{a}} \text{ Дж} = 4,5238 \frac{1}{\bar{a}} \text{ еВ}, \quad (3.65)$$

де значення  $\bar{a}$  підставляється в нанометрах.

Для розрахунку роботи виходу електрона з ковалентного кристала, врахуємо те, що його поверхня є електронейтральною, тобто кожна комірка кристала на межі криста-вакуум складається з позитивного точкового іона і електронної хмари. Проінтегруємо (3.52) за координатою від нуля до нескінченності:

$$A_{c0} = \int_0^{+\infty} \left[ \Psi_1 \left( x + \frac{3}{2} \right) + \left( x + \frac{1}{2} \right)^{-2} - \frac{1}{x} \right] dx = -\infty. \quad (3.66)$$

З огляду на те, що робота виходу, згідно (3.66), від'ємна і дорівнює нескінченності, слід стверджувати, що на поверхні ковалентного кристала діють сили відштовхування, тому розглядати вихід електрона за межі такого кристала, в умовах збереження електронейтральності крайньої комірки, не має сенсу. Тому розглянемо роботу виходу електрона, що належить крайній комірці. Тобто, знехтуємо силами, що діють з боку електронної хмари крайньої комірки (виключення дія електрона самого на себе). Тоді, розподіл поля сил всередині крайньої комірки і за її межами описується (3.55), а робота виходу знаходиться в результаті інтегрування цього виразу за координатою від нуля до нескінченності:

$$A_{c1} = \int_0^{+\infty} \left[ \Psi_1 \left( x + \frac{3}{2} \right) + \left( x + \frac{1}{2} \right)^{-2} - \frac{1}{x+1} \right] dx = \gamma + 2 \ln 2, \quad (3.67)$$

де  $\gamma \approx 0,577215664901$  – стала Ейлера-Маскероні.

Отже, робота виходу електрона з ковалентного кристала, в відносних одиницях, збігається з (3.67):

$$A_c = \gamma + 2\ln 2 \approx 1,963510026. \quad (3.68)$$

а з урахуванням масштабуючого коефіцієнт (3.60), робота виходу електрона дорівнює [57]:

$$W_c = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 1,9635}{4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-21}} \frac{1}{\bar{a}} = 4,5300 \cdot 10^{-19} \frac{1}{\bar{a}} \text{ Дж} = 2,8274 \frac{1}{\bar{a}} \text{ еВ}, \quad (3.69)$$

де значення  $\bar{a}$  підставляється в нанометрах.

Для перенесення розробленої теорії на тривимірний випадок, попередньо врахуємо той факт, що поверхневий шар кристала на межі кристал-вакуум є електрично нейтральним. У разі іонного кристала електронейтральність забезпечується чергуванням позитивних і негативних іонів в цьому шарі, тоді як у разі ковалентного кристала електронейтральність забезпечується зануренням періодично розташованих позитивних іонів в електронну рідину. З іншого боку кожен іон з поверхневого шару є кінцем відповідного напівнескінченного одновимірного ряду, який є перпендикулярним до межі кристал-вакуум. (аналогічно до рис. 3.12).

Оскільки однойменні заряди відштовхуються, то ймовірність знайти вільний електрон біля негативного іона дорівнює нулю. Враховуючи, що поверхневий шар іонного кристала складається з рівної кількості позитивних і негативних іонів, електрон біля такої поверхні буде перебувати або між позитивними та негативними іонами, або біля позитивного іону. Будемо вважати, що ці події є рівноймовірні, тоді загальну роботу виходу можна розрахувати так:

$$W_{iv} = \frac{1}{2}(W_{i1} + W_{i2}), \quad (3.70)$$

де  $W_{i1}$  і  $W_{i2}$  – робота виходу електрона, в разі знаходження електрона біля позитивного іона та між позитивними та негативними іонами, відповідно.

З огляду на те, що основний внесок в дію сил в першому випадку дає напівнескінченний іонний ряд, що починається з позитивного іона (3.64), а в другому – сили від позитивних і негативних іонів компенсують один одного, то загальна сума сил, а отже й робота виходу прямують до нуля. Так, виходячи з формули (3.70) отримаємо:

$$W_{iv} = \frac{1}{2} K_w A_1. \quad (3.71)$$

Розглядаючи вихід електрона з поверхневого шару ковалентного кристалу, можливі два випадки: вихід електрона в центрі між іонами та поблизу позитивного іона. Аналогічно до попереднього, будемо вважати, що ці події є рівноймовірні, отже загальну роботу виходу можна розрахувати так:

$$W_{cv} = \frac{1}{2} (W_{c1} + W_{c2}), \quad (3.72)$$

де  $W_{c1}$  та  $W_{c2}$  – відповідно, робота виходу електрона в центрі між іонами та поблизу позитивного іона. Оскільки, при виході електрона з комірки, для деякої компенсації відсутнього негативного заряду, електронні хмари сусідніх комірок розширюються. Тоді, перебуваючи в центрі між позитивними іонами, електрон буде відштовхуватися від цих електронних хмар, а робота виходу буде від'ємною. Біля електрона основний внесок сил надає ряд позитивних іонів, занурений в електронну рідину, з некомпенсованим позитивним іоном на кінці (3.68). Так, виходячи з формули (3.72) отримаємо:

$$W_{cv} = \frac{1}{2} K_w A_c. \quad (3.73)$$

Зі співвідношень (3.71) і (3.73) випливає, що робота виходу в тривимірному наближенні менше, ніж робота виходу розрахована за одновимірною моделлю:

$$W_{\text{volume}} = w_A K_W A_{\text{linear}}, \quad (3.74)$$

де  $W_{\text{volume}}$  – робота виходу з об'ємного кристала;

$A_{\text{linear}}$  – робота виходу, в відносних одиницях, з кристала, в одновимірному наближенні яка для іонного кристала дорівнює (3.64), а для ковалентного – (3.68);

$w_A$  – коефіцієнт, що вказує на скільки відрізняється робота виходу в об'ємному та одновимірному кристалі.

Слід зазначити, що коефіцієнт  $w_A$  може бути менше за 0,5 і залежить від типу кристалічної решітки („іонна“ або „ковалентна“) і ступеня іонності кристалічного зв'язку.

Проведемо порівняльний аналіз розробленої теоретичної моделі з розрахунку роботи виходу електрона з існуючими значеннями роботи виходу для простих і складних кристалічних матеріалів [58].

З огляду на відмінність теоретичної моделі для ковалентних і іонних кристалів, будемо розглядати ці матеріали окремо.

У реальних кристалах заряди складових електронейтральної пари не завжди дорівнюють одиниці (ступінь окислення більше 1) [59]. Тому доцільним буде розділити складні кристали за найбільшим ступенем окислення іона в молекулі на 4 групи: зі ступенем окислення 1, 2, 4 і 6. Ковалентні кристали розіб'ємо на групи, які схожі за своїми властивостями, а саме: перехідні метали d-1, d-2, d-3 і внутрішньо перехідні метали (лантаноїди і актиноїди), а також неметали, напівметали і всі інші метали.

Доцільно проводити аналіз залежності роботи виходу від величини, оберненої до параметру решітки одновимірного кристала, оскільки в теоретичній моделі робота виходу обернено пропорційна цьому параметру. Виконаємо таку побудову, на основі відомих довідкових даних, для кожної зазначеної вище групи окремо. За



отриманими графіками проведемо лінію, з використанням методу найменших квадратів, яка проходить через початок відліку. Останнє обумовлено рівністю нулю роботи виходу для кристала з нескінченним параметром решітки. За параметр решітки одновимірного кристала будемо використовувати параметр середньої довжини зв'язку  $\bar{a}$ , розрахований так як це описано в підрозділі 2.5.

Відповідно до довідкових даних (Додаток Г), на рис. 3.13 – рис. 3.22 побудовано графіки для складних сполук і для простих матеріалів.

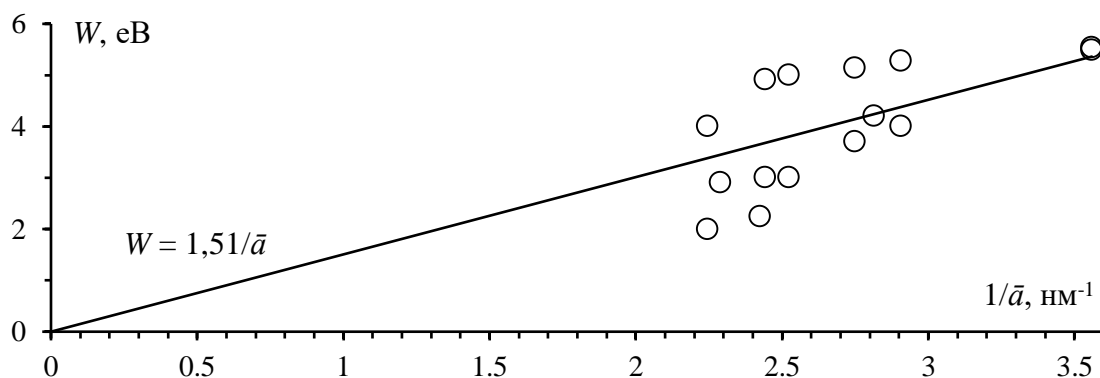


Рисунок 3.13 – Зв'язок роботи виходу електрона із складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окиснення 1 з параметром середня довжина зв'язку

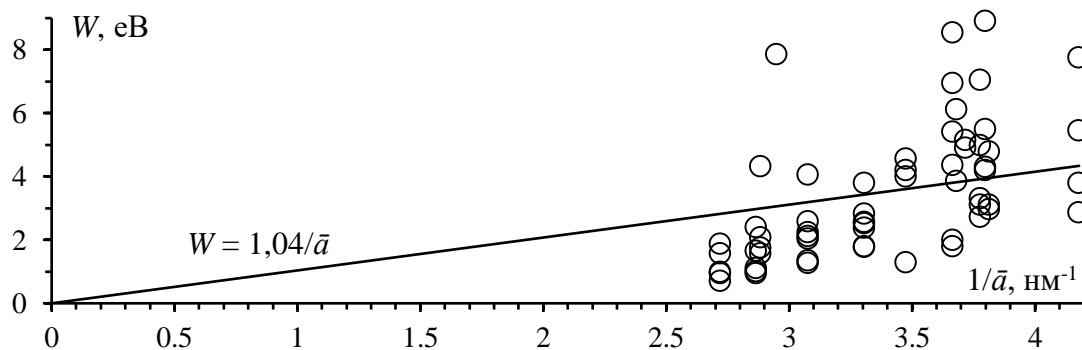


Рисунок 3.14 – Зв'язок роботи виходу електрона із складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окиснення 2 з параметром середня довжина зв'язку

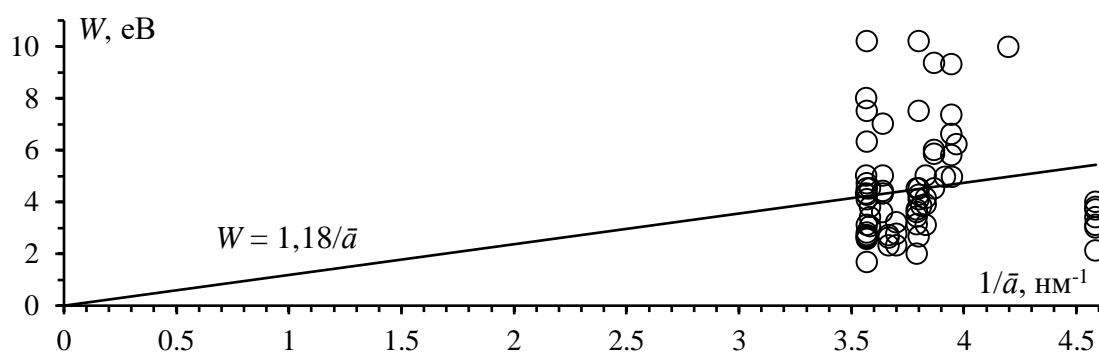


Рисунок 3.15 – Зв'язок роботи виходу електрона із складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окиснення 4 з параметром середня довжина зв'язку

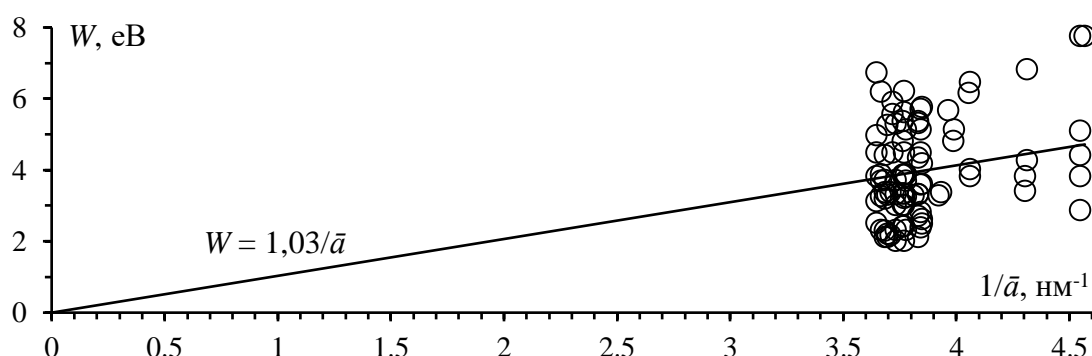


Рисунок 3.16 – Зв'язок роботи виходу електрона із складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окиснення 6 з параметром середня довжина зв'язку

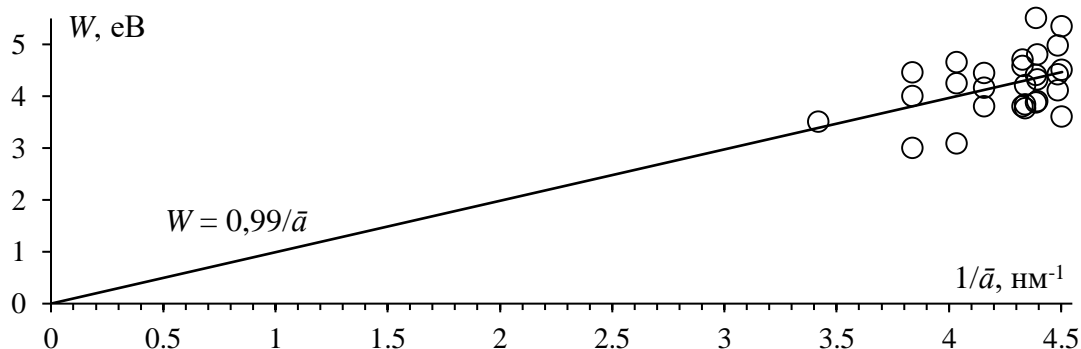


Рисунок 3.17 – Зв'язок роботи виходу електрона із перехідних металів групи d-1 з параметром середня довжина зв'язку

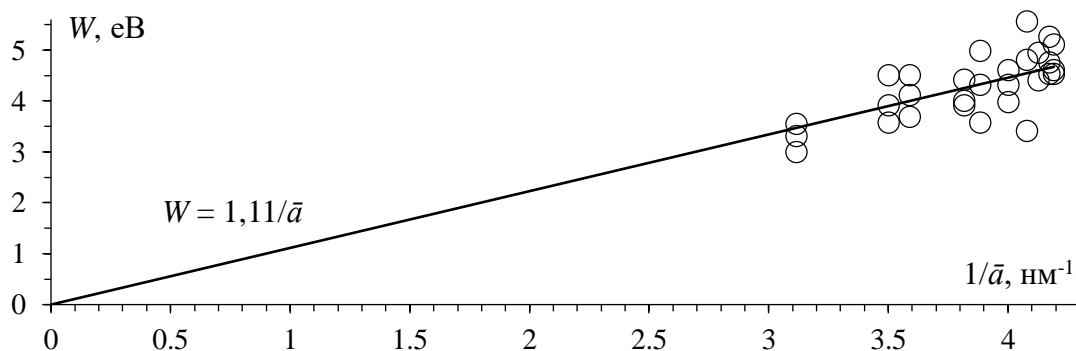


Рисунок 3.18 – Зв'язок роботи виходу електрона із перехідних металів групи d-2 з параметром середня довжина зв'язку

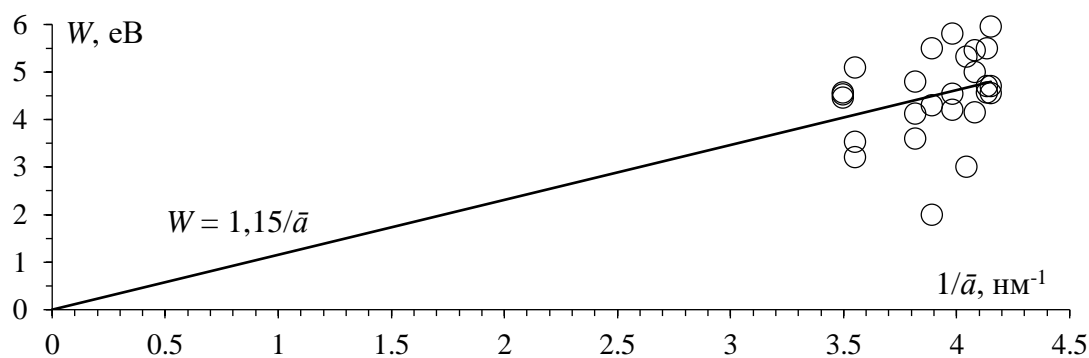


Рисунок 3.19 – Зв'язок роботи виходу електрона із перехідних металів групи d-3 з параметром середня довжина зв'язку

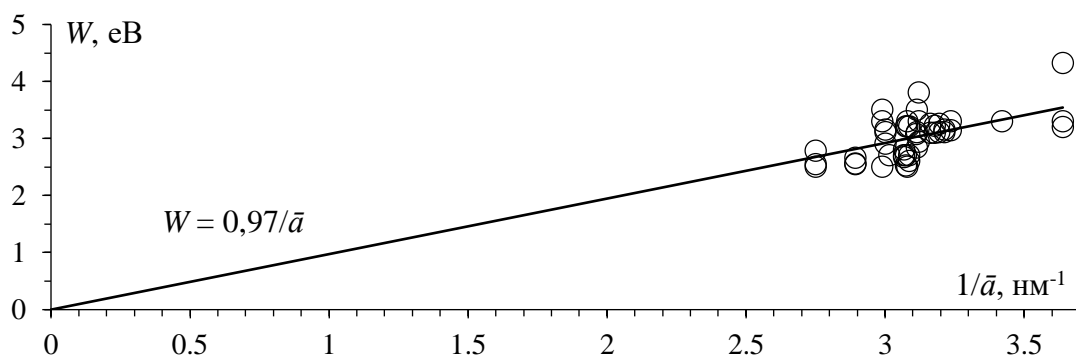


Рисунок 3.20 – Зв'язок роботи виходу електрона із внутрішньо перехідних металів з параметром середня довжина зв'язку

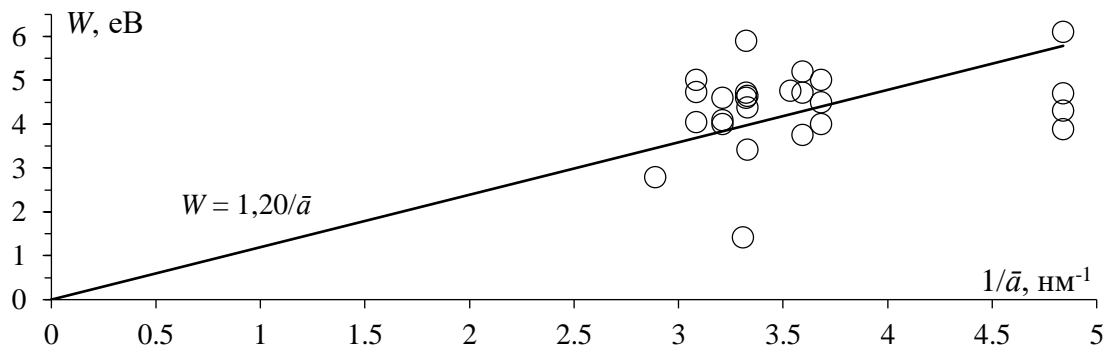


Рисунок 3.21 – Зв'язок роботи виходу електрона із напівметалів і простих неметалевих матеріалів з параметром середня довжина зв'язку

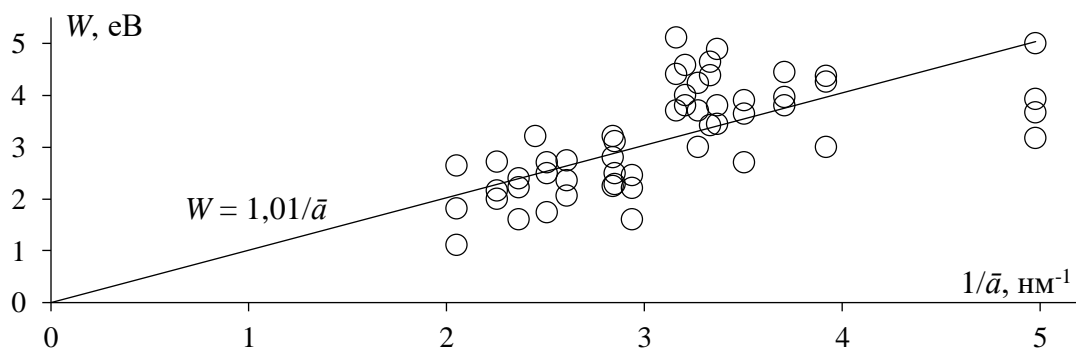


Рисунок 3.22 – Зв'язок роботи виходу електрона із лужних, лужноземельних і легких металів з параметром середня довжина зв'язку

Додатково на рис. 3.23 побудовано аналогічні графіки для всіх складних, а на рис. 3.24 – для всіх простих матеріалів.

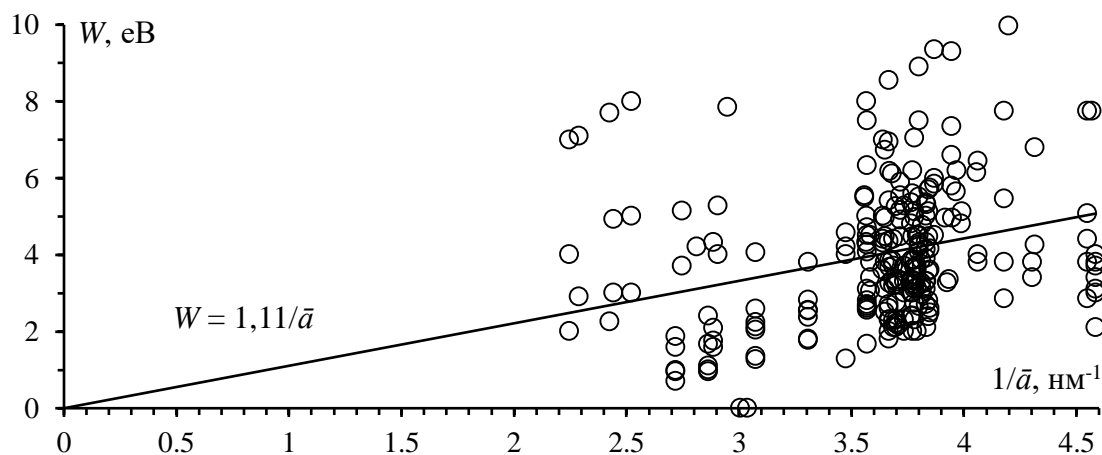


Рисунок 3.23 – Зв'язок роботи виходу електрона із усіх складних кристалічних матеріалів з параметром середня довжина зв'язку

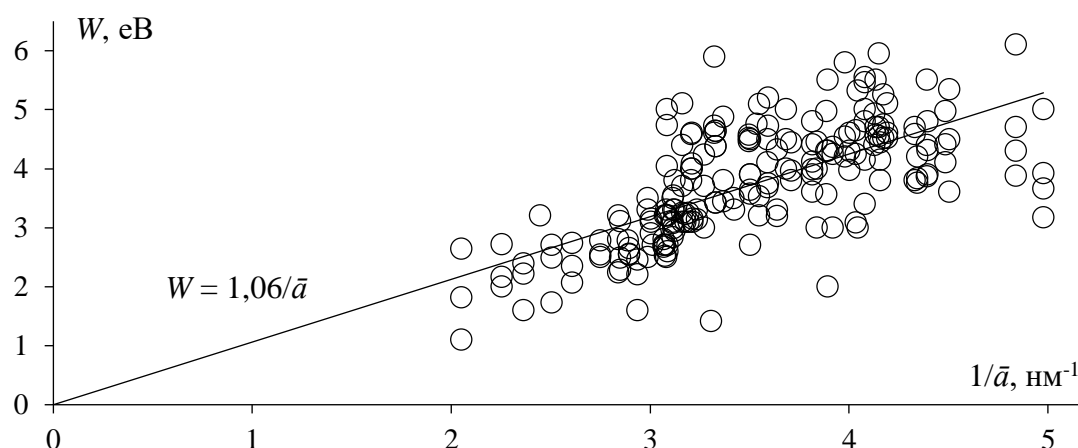


Рисунок 3.24 – Зв'язок роботи виходу електрона з простих кристалічних матеріалів з параметром середня довжина зв'язку

З отриманих, методом найменших квадратів, прямих видно, що робота виходу для кожної групи зростає зі зменшенням параметра середньої довжини зв'язку, що відповідає характеру отриманої теоретичної моделі. Для подальшого аналізу наведемо значення тангенсу кута нахилу прямої ( $t$ ) для кожної групи матеріалів.

➤ складні кристалічні матеріали:

- с максимальним ступенем окислення 1 – 1,51 eV/нм (рис. 3.13);
- с максимальним ступенем окислення 2 – 1,04 eV/нм (рис. 3.14);
- с максимальним ступенем окислення 4 – 1,18 eV/нм (рис. 3.15);

- с максимальним ступенем окислення 6 – 1,03 eV/нм (рис. 3.16);
- всі складні матеріали разом – 1,11 eV/нм (рис. 3.23);
- прості кристалічні матеріали:
  - перехідні метали групи d-1 – 0,99 eV/нм (рис. 3.17);
  - перехідні метали групи d-2 – 1,11 eV/нм (рис. 3.18);
  - перехідні метали групи d-3 – 1,16 eV/нм (рис. 3.19);
  - внутрішньо перехідні метали – 0,97 eV/нм (рис. 3.20);
  - неметали та напівметали – 1,17 eV/нм (рис. 3.21);
  - всі інші метали – 1,01 eV/нм (рис. 3.22);
  - всі прості матеріали разом – 1,06 eV/нм (рис. 3.24).

Як видно, тангенс кута нахилу, як для простих, так і для складних матеріалів близькі до 1, за винятком складних матеріалів з максимальним ступенем окислення 1, де він становить 1,5065, тобто видно, що наведена теоретична модель для „ковалентного“ одновимірного кристала описує як прості так і складні хімічні сполуки, тоді як „іонна“ модель, описує тільки сполуки типу NaCl.

Порівняймо співвідношення тангенсів кутів нахилу лінійної залежності роботи виходу електрона з кристала від оберненої середньої довжини зв'язку  $\bar{a}$  для іонних та ковалентних кристалів. Розділивши (3.65) на (3.69) отримаємо теоретичне співвідношення:

$$\frac{t_{i\,theor}}{t_{c\,theor}} = \frac{W_i}{W_c} = \frac{4,5238/\bar{a}}{2,8274/\bar{a}} = 1,6, \quad (3.75)$$

а використовуючи розраховані за практичними даними тангенси кутів нахилу:

$$\frac{t_{i\,real}}{t_{c\,real}} = \frac{1,51/\bar{a}}{1/\bar{a}} \approx 1,51. \quad (3.76)$$

З (3.75) та (3.76) видно, що вони відрізняються менше ніж на 6,67%, тому можна стверджувати, що обидві розроблені моделі (для іонних і ковалентних кристалів)

правильно описують реальні кристали, не тільки якісно, але й кількісно. Зауважимо, що чисельно робота виходу, розрахована за моделями одновимірного кристала, більше ніж об'ємного, тому для кількісного узгодження теоретичних формул роботи виходу (3.65) і (3.69) з реальними даними, врахуємо тривимірність у відповідності до (3.74), тобто знайдемо коефіцієнт  $w_A$  за формулою:

$$w_A = \frac{W_{\text{real}}}{W_{\text{theor}}} . \quad (3.77)$$

Так для „іонних“ кристалів він буде дорівнює:

$$w_{Ai} = \frac{1,5065 \text{ eB}/\bar{a}}{4,5238 \text{ eB}/\bar{a}} = 0,3330, \quad (3.78)$$

а для „ковалентних“:

$$w_{Ac} = \frac{1 \text{ eB}/\bar{a}}{2,8274 \text{ eB}/\bar{a}} = 0,3537, \quad (3.79)$$

З огляду на (3.78), (3.79) і (3.74) отримаємо напівемпіричні формули для розрахунку роботи виходу з «іонного» та «ковалентного» кристалів, відповідно:

$$W_{i \text{ emp}} = \frac{3}{2\bar{a}_i} eB, \quad (3.80)$$

$$W_{c \text{ emp}} = \frac{1}{\bar{a}_c} eB, \quad (3.81)$$

де  $\bar{a}$  – середня довжина зв'язку відповідного кристала в нанометрах.

Таким чином, параметр середня довжина зв'язку має практичну цінність, а використання його при виборі діелектрика для будь-якої напівпровідникової підкладки за критерієм (2.19) є коректним.

### 3.5 Обрання діелектрика для МДН-структур на основі кремнію

На підставі (2.26) встановлена щільність обірваних зв'язків  $\sigma_{eff}$  на межі кремнію і діелектриків-претендентів, яка визначає критерій вибору діелектрика  $K$  (2.27). Залежність цього параметра від оберненої величини середньої довжини зв'язку для кожного матеріалу-претендента зображена на рис. 3.25 [60]. Параметри матеріалів та результати розрахунку наведено в табл. Д.1 Додатку Д.

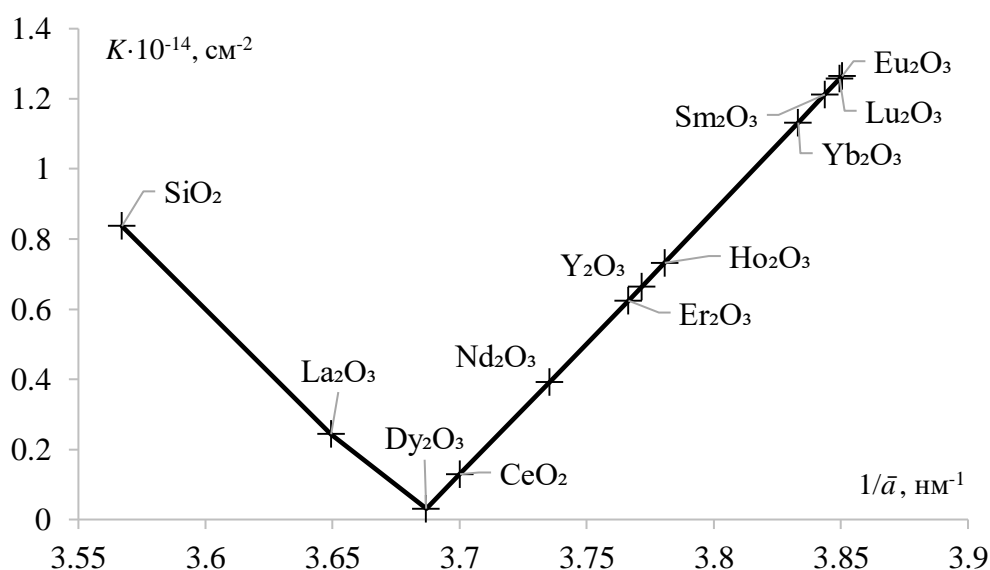


Рисунок 3.25 – Залежність значення критерію (2.27) матеріалів-претендентів для кремнієвої підкладки від оберненої величини середньої довжини зв'язку

Діелектрики, які мають щільності обірваних зв'язків на межі діелектрик-претендент – кремній менше, ніж на межі діоксид кремнію – кремній, а саме  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , є придатними для заміни  $\text{SiO}_2$  у кремнієвих МДН-структурах. У відповідності до критерію (2.27), кращим з них є  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Однак, плівки  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  на кремнієвих підкладках характеризуються поліморфною модифікацією кристалічної решітки. Цього не спостерігається в разі плівок  $\text{CeO}_2$ , який відповідає критерію (2.27), виключаючи  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Більш того,  $\text{CeO}_2$  має діелектричну проникність більшу ніж у  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . З огляду на зазначене, найкращим претендентом для заміни  $\text{SiO}_2$  в кремнієвих МДН-приладах є  $\text{CeO}_2$ .

### Висновки до розділу 3

На основі розрахунку розподілу електричного поля на межі кристал-вакуум:

- 1) встановлено фундаментальний зв'язок між роботою виходу електрона із матеріалу і параметром середня довжина зв'язку;
- 2) підтверджено придатність параметру середня довжина зв'язку для застосування його в задачі вибору діелектрика для кремнієвих МДН-структур.
- 3) обрано діелектрик – діоксид церію, з ряду претендентів, який має найкраще співвідношення між діелектричною проникністю і щільністю зарядів на межі його з кремнієм, і який може бути альтернативою діоксиду кремнію.



## РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУР АЛЮМІНІЙ– ДІОКСИД ЦЕРІЮ–КРЕМНІЙ

Для підтвердження справедливості розробленого критерію вибору діелектрика було виготовлено та досліджено МДН-структури з плівками діоксиду церію на кремнієвій підкладці.

### 4.1 Отримання плівок діоксиду церію

Параметри і характеристики МДН-приладів залежать від властивостей підзаслінного діелектрика, тобто визначаються властивостями діелектричних плівок на напівпровідниковій підкладці – стехіометрією, щільністю і кристалографічної орієнтацією. Безпосередньо на це впливають як метод отримання плівок діелектрика, так і технологічний режим. До методів, якими можна отримати плівки діоксиду церію ( $\text{CeO}_2$ ) в першу чергу відносять методи: термовакuumного випаровування, спалаху, електронно-променевого випаровування, імпульсного лазерного випромінювання, магнетронного розпилення, оксидування металевого дзеркала, золь-гель, хімічного парофазного осадження, атомно-шарового осадження [46, 61, 62].

**Метод термовакuumного випаровування (термічного випаровування у вакуумі)** є універсальним методом отримання плівок. Він полягає в безпосередньому нагріванні вихідного матеріалу до температури випаровування і конденсації утворених парів на підкладці. Висока температура випаровування діоксиду церію ( $3500^\circ\text{C}$ ) потребує використання високоякісних тугоплавких нагрівачів і тиглів. При цьому, контакт вихідного матеріалу з тиглем або нагрівачем призводить до забруднення плівок, які осаджуються [5]. В роботі [63] полікристалічні плівки  $\text{CeO}_2$  були нанесені на кремнієві підкладки нагріті до температури  $200 - 250^\circ\text{C}$  характеризувалися параметром кристалічної решітки,

рівним параметру об'ємного  $\text{CeO}_2$ . Товщина плівок, отриманих цим методом, лежить в межах 200 – 800 нм [5].

**Метод спалаху (вибухового випаровування)** своєю суттю аналогічний методу термовакуумного випаровування. Особливість полягає в тому, що вихідний матеріал розташований не на нагрівачі, а поступово подається на нього в формі тонкої нитки або потоку дрібнодисперсних частинок (розмір часток 60 – 200 мкм) з дозатора. Малі розмір часток і товщина нитки дозволяють значно зменшити час контакту вихідного матеріалу з нагрівачем. Плівки оксиду церію, отримані даним методом, за температури кремнієвої підкладки  $175^\circ\text{C}$ , складаються з нанокристалів  $\text{CeO}_2$  (18 – 28 нм) в аморфній матриці  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , а за температури  $200^\circ\text{C}$  – тільки з нанокристалів  $\text{CeO}_2$  [23]. В роботі [64] показано, що плівки  $\text{CeO}_2$  (600 – 900 нм) сформовані на кремнієвій підкладці характеризуються переважаною кристалографічною орієнтацією нанокристалітів. В роботі [65] відзначається можливість отримання плівок  $\text{CeO}_2$  товщиною 80 нм.

**Метод електронно-променевого випаровування.** На відміну від методу термовакуумного випаровування, випаровування вихідного матеріалу відбувається за рахунок локального нагрівання його поверхні пучком сфокусованих електронів (електронним променем). Однак, при випаровуванні вихідного матеріалу електронним променем можлива дисоціація і порушення стехіометрії одержуваної плівки. За даними роботи [66] структура плівки оксиду церію (товщиною 30 – 500 нм і з розміром кристалітів 4 – 28 нм) залежить від температури підкладки – за кімнатної температури доля  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в отриманій плівці більше, ніж за температури  $300^\circ\text{C}$ . Як показано в [67] існує залежність переважної орієнтації кристалітів і їх розміру (6 – 85 нм) від температури підкладки. Бомбардування іонами підкладки на додаток до електронно-променевого випаровування збільшує щільність зростаючої плівки [68]. До того ж показана можливість контролю структури плівки за допомогою зміни параметрів технологічного процесу (температури підкладки, складу атмосфери, швидкості переносу іонів). Наприклад, за температури підкладки  $200^\circ\text{C}$  розмір кристалітів менш ніж 40 нм, а за  $500^\circ\text{C}$  – більше ніж 60 нм; збільшення дози іонного бомбардування збільшує щільність

діелектричної плівки; присутність в камері аргону або кисню призводить до зростання параметра кристалічної решітки плівки  $\text{CeO}_2$ , в порівнянні з вакуумом.

**Метод імпульсного лазерного осадження** за своєю суттю аналогічний методу електронно-променевого випаровування, однак для випаровування використовується лазерний, а не електронний промінь. Плівки, отримані цим методом, характеризуються стехіометрією. В роботі [69] плівки  $\text{CeO}_2$  (товщиною 22 – 29 нм) були монокристалічними, але з наявністю аморфного шару  $\text{SiO}_2$  на межі  $\text{CeO}_2\text{--Si}$ , до того ж, після відпалу (температура  $900^\circ\text{C}$ ) в атмосфері сухого кисню, товщина цього шару збільшується.

**Метод магнетронного розпилення** полягає в осадженні на підкладку частинок вихідного матеріалу, який розпилюється плазмою в магнетроні. Для доокислення частинок, які розпилюються, в плазму додають кисень. Цей метод дозволяє сформувати плівки діоксиду церію товщиною 70 – 260 нм без нагрівання підкладки, які характеризуються розміром кристалітів від 7 до 17 нм, при цьому їх розмір зростає зі зменшенням тиску в камері і зі збільшенням потужності високочастотного розпилення [70]. В роботі [71] показано, що в плівках  $\text{CeO}_2$  отриманих за температури кремнієвої підкладки  $700^\circ\text{C}$  атомне відношення  $\text{Ce}:\text{O}$  дорівнює 1:1,89.

**Метод оксидування металевого дзеркала** полягає в оксидуванні попередньо отриманої на підкладці металевій плівки. Плівки діоксиду церію, отримані цим методом мають кращі характеристики, в порівнянні з плівками, отриманими з об'ємного оксиду методом термовакuumного випаровування [5]. Це обумовлено меншою температурою випаровування церію, в порівнянні з його оксидом, що зменшує забруднення плівки, яка конденсується. Ці плівки характеризуються рівномірністю по товщині, полікристалічною структурою з розміром кристалітів 10 – 100 нм і малою кількістю пор, яке зменшується зі збільшенням товщини плівки (40 – 80 нм) [23].

**Золь-гель метод** заснований на отриманні «золу» (колоїдний розчин, отриманий в результаті гідролізу) і переведенням його в «гель» (реакція конденсації дисперсних частинок розчину на підкладці) з подальшою сушкою для

утворення необхідної плівки. В роботі [72], сушка проводилася за температури  $400^{\circ}\text{C}$ , в результаті були отримані близькі до сферичної форми наночастинки  $\text{CeO}_2$  з розміром 8,5 нм, які були покриті шаром аморфного  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

**Метод хімічного парофазного осадження (хімічне осадження з парової фази)** полягає в рості плівки в результаті хімічної реакції парів (які називаються прекурсорами) на поверхні підкладки. Застосування плазми в поєднанні з цим методом дозволяє забезпечити вирощування плівки за температури  $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Такі плівки характеризуються полікристалічною структурою з розміром кристалітів 6 – 8 нм [73, 74].

**Метод атомно-шарового осадження.** Зростання плівки відбувається пошарово – один моноатомний шар речовини за цикл – в результаті послідовної, на відміну від попереднього методу, реакції прекурсорів з поверхнею підкладки. Кожен прекурсор, подається в камеру окремо і створює на поверхні підкладки, завдяки властивості самообмеження, моноатомний шар проміжної або цільової речовини. Між кожним з цих етапів відбувається продування камери для видалення надлишку попереднього прекурсора і продуктів реакції. Даний метод дозволяє контролювати швидкість росту плівки і відповідно його товщину. Це дозволяє створювати дуже тонкі плівки, наприклад, в роботі [75] отримані плівки товщиною 25 нм (температура підкладки  $250^{\circ}\text{C}$ ). Плівки мають полікристалічну структуру (розмір кристалітів 8 – 11 нм) з відношенням  $\text{Ce}:\text{O}$  рівним 1:1,89 [76]. Слід зазначити, що плівки  $\text{CeO}_x$  на кремнієвій підкладці стабільні при відпалі до  $600^{\circ}\text{C}$  [77]. В роботі [78] запропоновано застосовувати даний метод з додаванням плазми, що дозволяє збільшити швидкість росту плівок.

Незалежно від методу отримання, плівки  $\text{CeO}_2$  не є строго стехіометричними, а складаються з кристалітів  $\text{CeO}_2$  оточених аморфним  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Розмір нанокристалітів  $\text{CeO}_2$ , головним чином, визначається температурою підкладки і товщиною плівки. Тому будь-який з методів може бути покладений в основу виготовлення МДН-структур з цим діелектриком.

Виходячи з технологічних можливостей кафедри, експериментальні плівки оксиду церію виготовлялися двома методами: методом спалаху і методом оксидування металевого дзеркала

В процесі нанесення плівок діоксиду церію **методом спалаху** в ролі випаровувача використовувалися вольфрамові стрічки товщиною 0,1 мм, які нагрівалися електричним струмом. Випаровування проводилося у вакуумній камері з тиском  $10^{-3}..10^{-2}$  Па за температури кремнієвих підкладок  $175..300^{\circ}\text{C}$ . В результаті були отримані плівки  $\text{CeO}_x$  товщиною 300..500 нм.

Для отримання плівок діоксиду церію **методом оксидування металевого дзеркала**, на попередньо очищену кремнієву підкладку, розігріту до температури  $160^{\circ}\text{C}$  наносилася металева плівка церію в вакуумній камері з тиском  $10^{-5}$  Па, після чого проводилася стадія оксидування в кисневому середовищі дифузійної печі при температурі  $300^{\circ}\text{C}$ . Отримані плівки  $\text{CeO}_2$ , які мали товщину 200..300 нм.

Плівки наносилися на напівпровідникові підкладки КЕФ-4,5 та КДБ-10. Після нанесення діелектрика проводився відпал в атмосфері кисню за температури  $600^{\circ}\text{C}$  протягом 10 хв.

Металічні плівки алюмінію для створення МДН-структур наносилися методом електронно-променевого випаровування на плівки оксиду церію, отриманого, як методом спалаху, так і методом оксидування металевого дзеркала. Площа МДН-структури визначається площею металевого електроду і вона становить  $1\text{ мм}^2$ .

Результати досліджень мікроструктури плівок оксиду церію, отриманих цими методами, наведено в роботах автора [79, 80]. За даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) ці плівки характеризуються наявністю, як чотирьохвалентного ( $\text{Ce}^{4+}$ ), так і тривалентного ( $\text{Ce}^{3+}$ ) церію, що вказує на присутність в плівці як  $\text{CeO}_2$ , так і  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

## 4.2 Експериментальне дослідження МДН-структур

### 4.2.1 Вольт-фарадні характеристики структур алюміній – діоксид церію – кремній

Експериментальні ВФХ та їх поведінка під впливом зовнішніх факторів, дозволяє визначити основні параметри і властивості МДН-структур. Для проведення експерименту використовувалися МДН-структури з плівками діоксиду церію отриманими методом спалаху та методом оксидування металевого дзеркала. Вимірювання ВФХ проводилось класичним резонансним методом за допомогою цифрового вольтметра та вимірювача добротності. Похибка вимірювання за напругою складала  $\pm 5$  мВ, а за ємністю –  $\pm 0,1$  пФ. Для визначення напруги і ємності плоских зон та встановлення якості межі діелектрик-напівпровідник було проведено вимірювання ВФХ МДН-структур на різних частотах (рис. 4.1-4.2) та в залежності від температури (рис. 4.3-4.4) і рівнів освітленості (рис. 4.5-4.6).

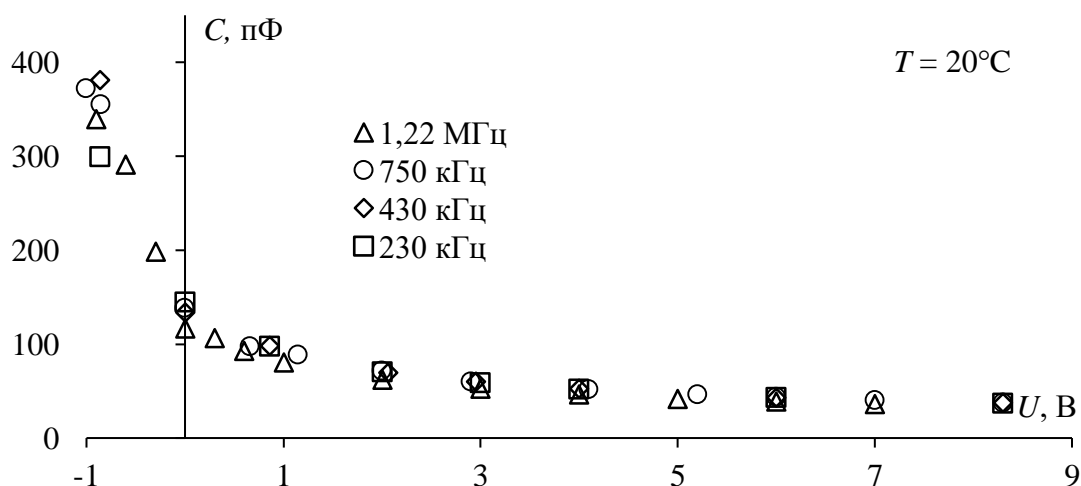


Рисунок 4.1 – Високочастотні ВФХ структур Al–CeO<sub>2</sub>–Si, отриманих методом оксидування металевого дзеркала, за різних частот та відсутності освітлення

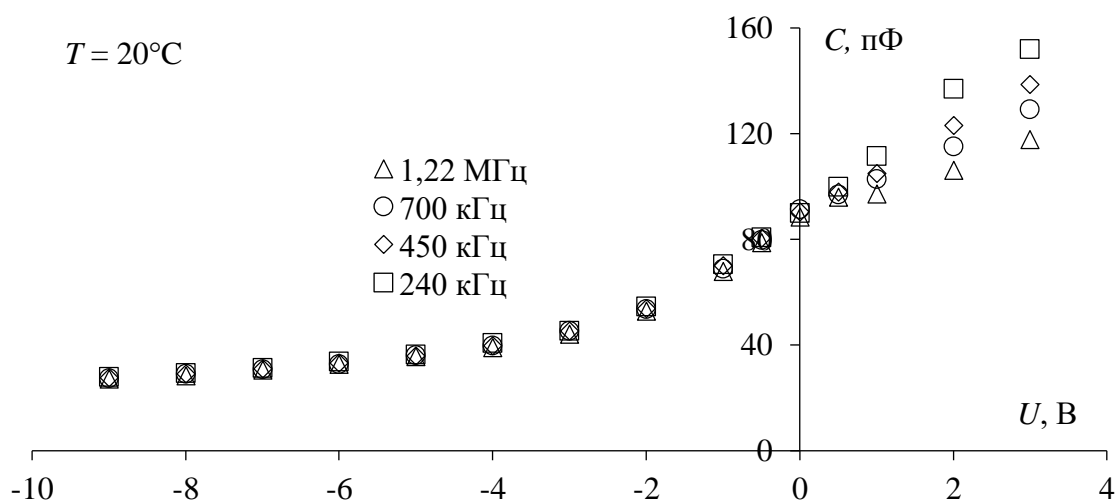


Рисунок 4.2 – Високочастотні ВФХ структур  $\text{Al-CeO}_x\text{-Si}$ , отриманих методом спалаху, за різних частот та відсутності освітлення

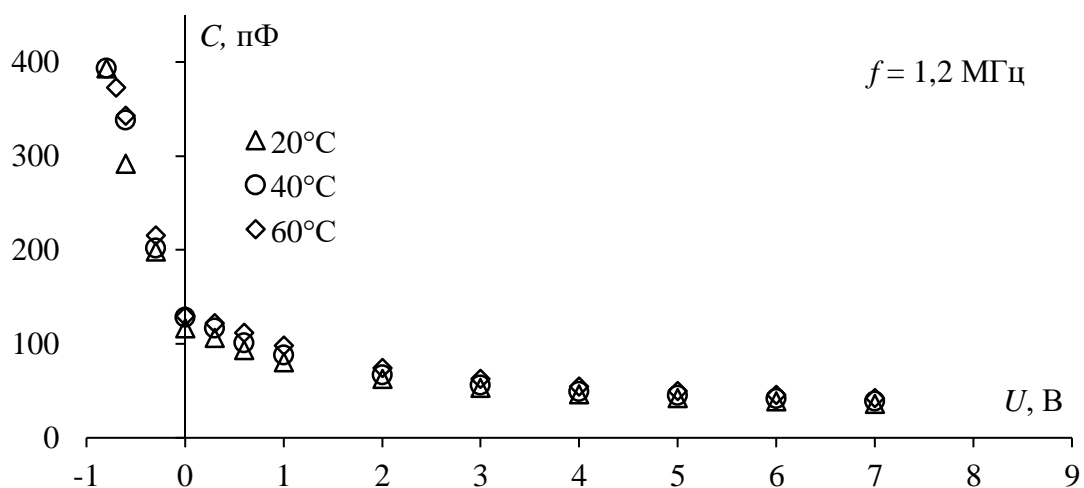


Рисунок 4.3 – Високочастотні ВФХ структур  $\text{Al-CeO}_2\text{-Si}$ , отриманих методом оксидування металевого дзеркала, за різних температур та відсутності освітлення

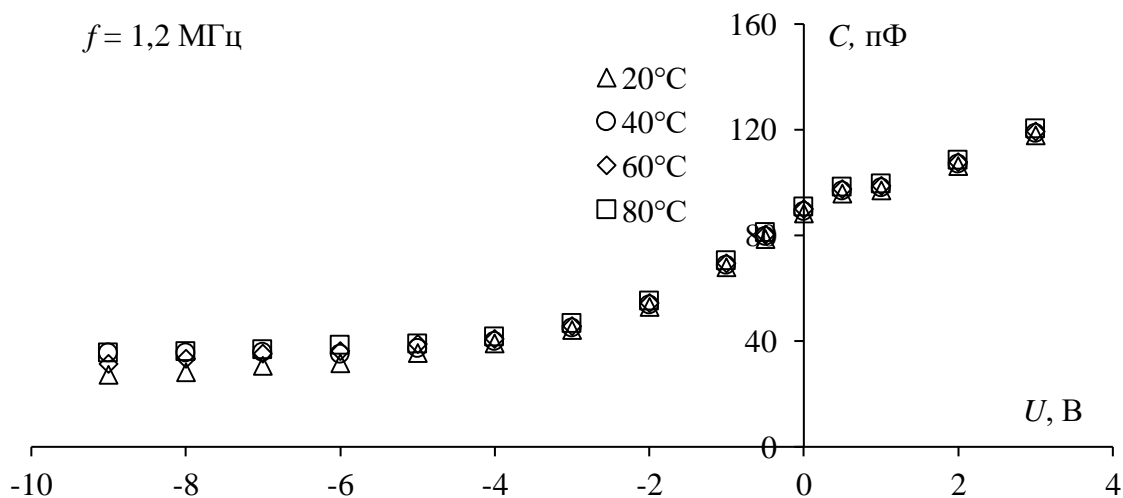


Рисунок 4.4 – Високочастотні ВФХ структур  $\text{Al-CeO}_x\text{-Si}$ , отриманих методом спалаху, за різних температур та відсутності освітлення

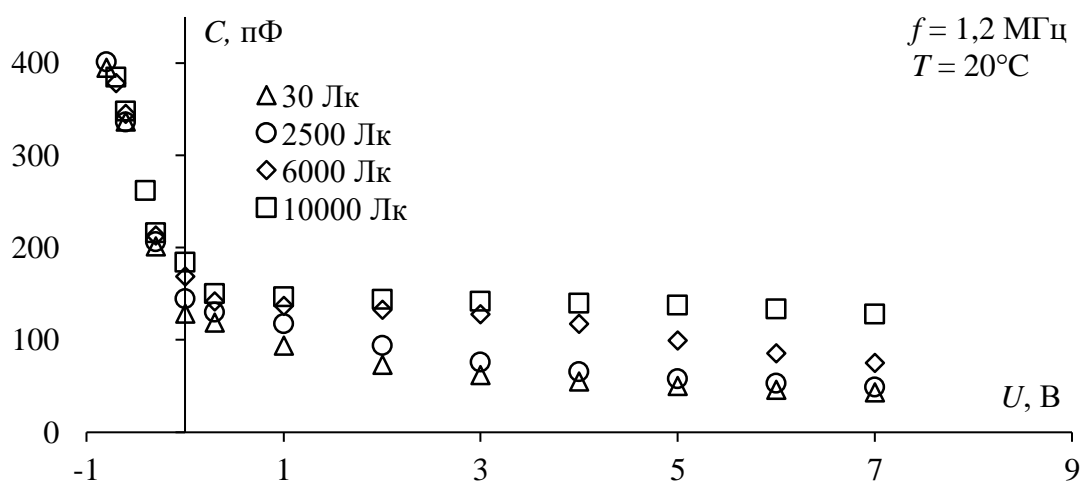


Рисунок 4.5 – Високочастотні ВФХ структур Al–CeO<sub>2</sub>–Si, отриманих методом оксидування металевого дзеркала, за різних рівнів освітленості

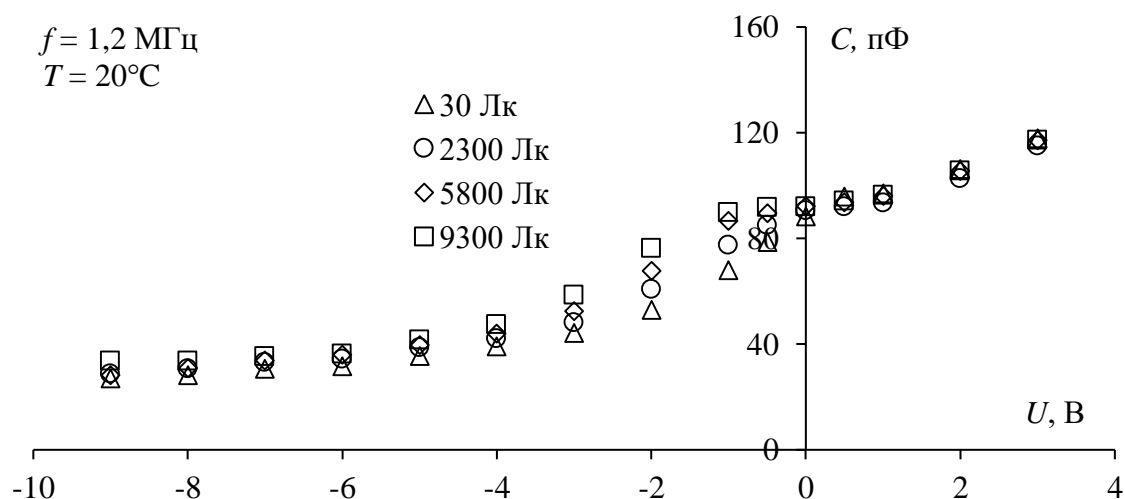


Рисунок 4.6 – Високочастотні ВФХ структур Al–CeO<sub>x</sub>–Si, отриманих методом спалаху, за різних рівнів освітленості

Оскільки досліджувані структури не піддавалися впливу радіаційного випромінювання і в процесі їх отримання проводився відпал, то слід вважати, що заряд захоплений на пастках в діелектрику  $Q_{dt}$  відсутній. Оскільки не спостерігалось зміщення ВФХ вздовж вісі напруги після температурних випробувань, слід стверджувати, що заряд  $Q_m$  відсутній. Таким чином, в досліджуваних структурах можна стверджувати про імовірність наявності тільки заряду вбудованого в діелектрик  $Q_f$  і заряду на межі діелектрик-напівпровідник



$Q_{it}$ . Виходячи з цього, можна перейти до визначення напруги плоских зон та щільності заряду  $Q_{it}$ , як якості межі діелектрик-напівпровідник [82].

Для подальшого аналізу проведемо розрахунки параметрів на прикладі двох ВФХ, виміряних за освітленості 30 Лк, температури 20°C та частоти 1,22 МГц – для МДН-структур з плівками, отриманими методом оксидування металевого дзеркала (рис. 4.5, характеристика за 30 Лк), та з плівками, отриманими методом спалаху (рис. 4.2, характеристика за 1,22 МГц).

#### 4.2.2 Ємність заслону

Щільність заряду на межі діелектрик-напівпровідник визначається методом Термана, який засновано на порівнянні експериментальної ВФХ з теоретичною [83]. Цей метод потребує знання параметрів структури, зокрема питомої ємності заслону. Особливістю ВФХ Al-CeO<sub>2</sub>-Si в порівнянні зі структурами Al-SiO<sub>2</sub>-Si є те, що в них відсутнє насичення ємності в режимі збагачення основними носіями приповерхневого шару підкладки. Це обумовлено тим, що велика питома ємність заслону (велика діелектрична проникність) призводить до того, що вона стає співрозмірною з питомою ємністю приповерхневого шару підкладки в режимі його збагачення. Це призводить до відхилення експериментальної ВФХ МДН-структури від теоретичної (відсутня ділянка насичення в режимі збагачення). Тому безпосередньо з ВФХ визначити ємність заслону МДН-структури неможливо.

Для визначення ємності заслону МДН-структури скористаємося методом описаним в роботі [84], який полягає в побудові залежності  $|dC_{MIS}/dV_G|^{1/2}(C_{MIS})$  в області збагачення. В цих координатах вона являє собою пряму, а її перетин з віссю абсцис дає значення ємності заслону.

Графіки залежності  $|dC_{MIS}/dV_G|^{1/2}$  від  $C_{MIS}$  для МДН-структур з плівками діоксиду церію, отриманими методом оксидування металевого дзеркала і методом спалаху наведено на рис. 4.7 і рис. 4.8. Ємності заслону цих структур складають, відповідно, 435 пФ та 100 пФ (дані додано до Табл. 4.1).

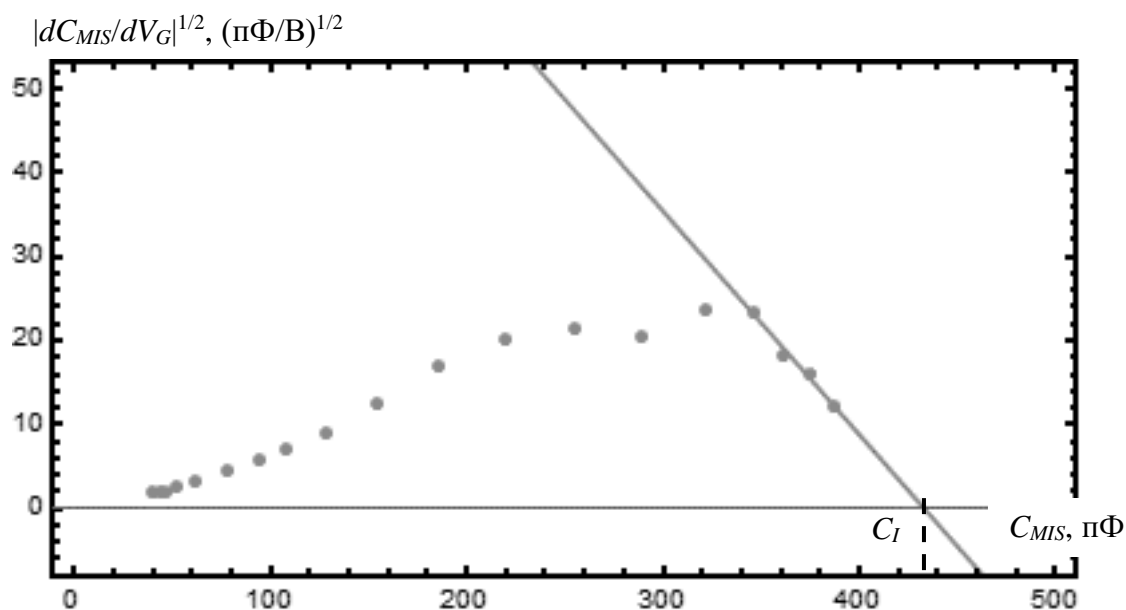


Рисунок 4.7 – Графік для визначення ємності заслону для структури  $Al-CeO_2-Si$ , отриманої методом оксидування металевого дзеркала. Ємність заслону позначено пунктирною лінією.

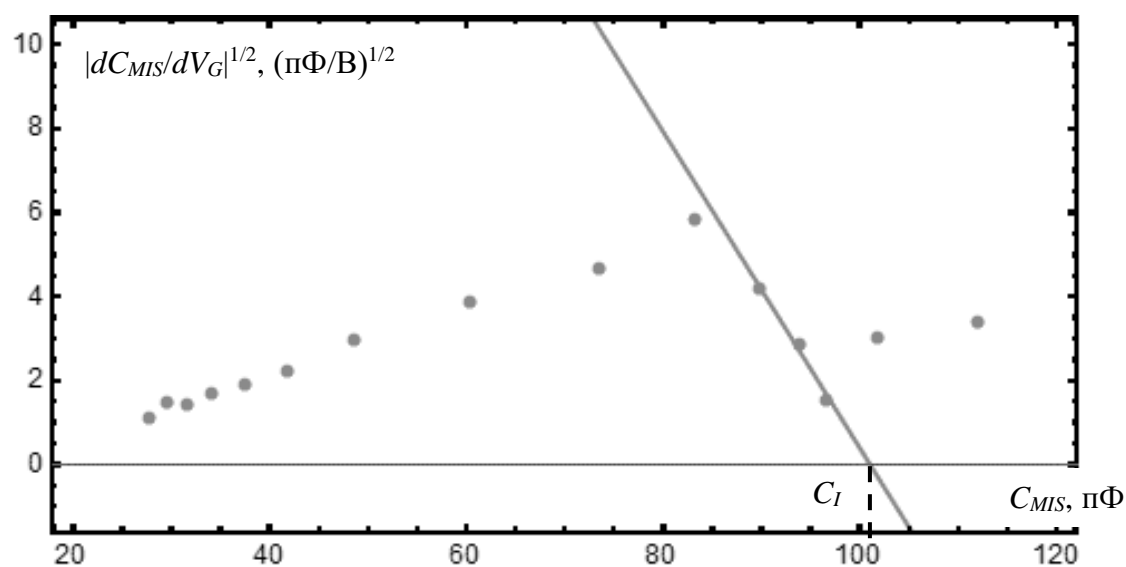


Рисунок 4.8 – Графік для визначення ємності заслону для структури  $Al-CeO_x-Si$ , отриманої методом спалаху. Ємність заслону позначено пунктирною лінією.

### 4.2.3 Напруга та ємність плоских зон

Отримана ємність заслону  $C_{AG}$  дозволяє приступити до визначення напруги та ємності плоских зон. Оскільки ця ємність є сталою (не залежить від напруги), то доцільно розглядати залежність від напруги на заслоні тільки паралельно з'єднаних питомих ємності ОПЗ напівпровідника  $C_{sc}$  і ємності, обумовленої зарядом на межі діелектрик-напівпровідник  $C_{it}$ , відповідно до (2.6)  $C_s$ :

$$C_s = C_{sc} + C_{it} = \left( \frac{1}{C_{MIS}} - \frac{1}{C_I} \right)^{-1}. \quad (4.1)$$

Питома ємність ОПЗ  $C_{sc}$  в режимі збіднення і слабкої інверсії має наступну залежність від поверхневого потенціалу:

$$C_{sc}^{FB+} = \sqrt{\frac{\epsilon_s \epsilon_0 q N_{sub}}{\psi_s - k_B T / q}}, \quad (4.2)$$

а поверхневий потенціал  $\psi_s$  лінійно зв'язано з напругою на заслоні  $V_G$ :

$$V_G = V_{FB} + \left( (C_I - C_{it} + C_B^*) / C_I \right) \psi_s. \quad (4.3)$$

де  $C_B^*$  – питома ємність ОПЗ за умови, що  $\psi_s = \phi_0$ ,  $C_{it} = q \cdot D_{it}$ .

Оскільки  $(C_I - C_{it} + C_B^*) / C_I$  – є сталою величиною, зробимо заміну:

$$n = (C_I - C_{it} + C_B^*) / C_I. \quad (4.4)$$

Підставивши (4.3) в (4.2) з урахуванням (4.4) отримаємо залежність ємності ОПЗ від напруги на МДН-структурі:

$$C_{sc}^{FB+} = \sqrt{\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 q N_{sub}}{(V_G - V_{FB}) n^{-1} - k_B T / q}}. \quad (4.5)$$

В координатах  $(C_{sc}^{FB+})^{-2}(V)$  ця залежність має лінійний характер [85]. Екстраполяція цієї прямої на вісь напруги дає можливість визначити напругу плоских зон МДН-структури:

$$V_{FB} \approx V_G|_{C_s^{-2} \rightarrow 0} - n k_B T / q, \quad (4.6)$$

а за тангенсом кута нахилу  $k_{sc}$  цієї прямої, з (4.5) можна визначити  $n$ :

$$n = (k_{sc} \varepsilon_s \varepsilon_0 q N_{sub})^{-1}, \quad (4.7)$$

Застосувавши формулу (4.1) до експериментальних даних побудуємо залежність  $C_s^{-2}(V_G)$  (трикутники та прямі лінії на рис. 4.9 і рис. 4.10).

Тангенс кута нахилу прямих в абсолютних одиницях виміру для структур отриманих методом оксидування металевого дзеркала становить в середньому  $7,74 \cdot 10^{15} \text{ Ф}^{-2} \text{ см В}^{-1}$ , а методом спалаху –  $-9,46 \cdot 10^{15} \text{ Ф}^{-2} \text{ см В}^{-1}$ .

Знаючи, що діелектричні плівки наносилися на підкладки КДБ-10 і КЕФ-4,5 можна визначити за довідковими даними концентрації домішок в підкладці для досліджуваних МДН-структур за кімнатної температури, відповідно:  $N_A = 1,39 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  і  $N_D = 1,03 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Тоді, скориставшись формулою (4.7) отримаємо відповідні значення  $n$ : 0,56 і 0,61.

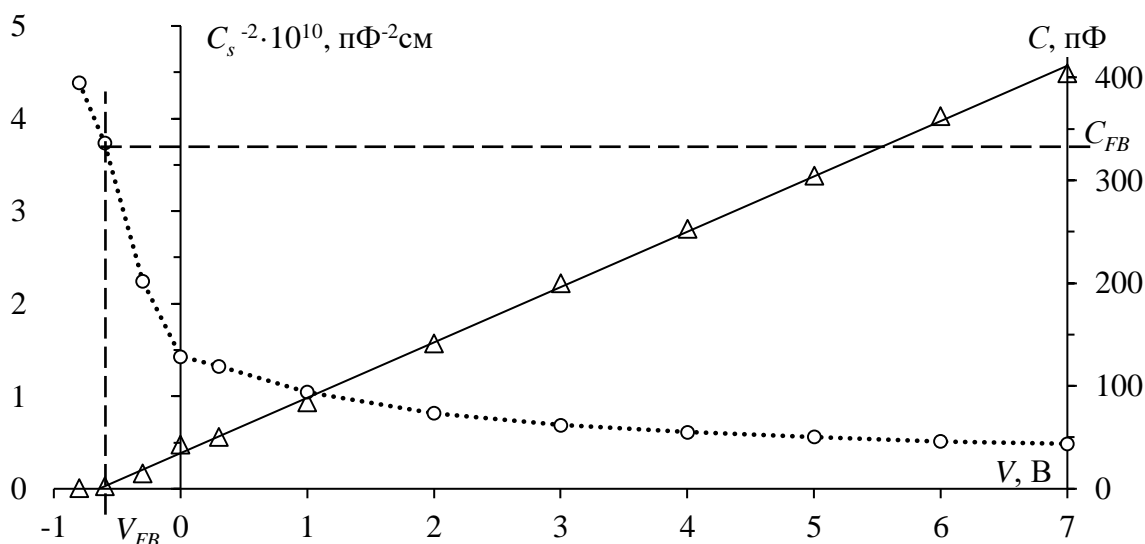


Рисунок 4.9 – Графік для визначення напруги плоских зон для структури Al–CeO<sub>2</sub>–Si, отриманої методом оксидування металевого дзеркала. Трикутниками позначено значення  $C_s^{-2}$  розраховані за експериментальними даними, точковою лінією – експериментальну ВФХ, пунктирними лініями – напругу (вертикальна) та ємність (горизонтальна) плоских зон.

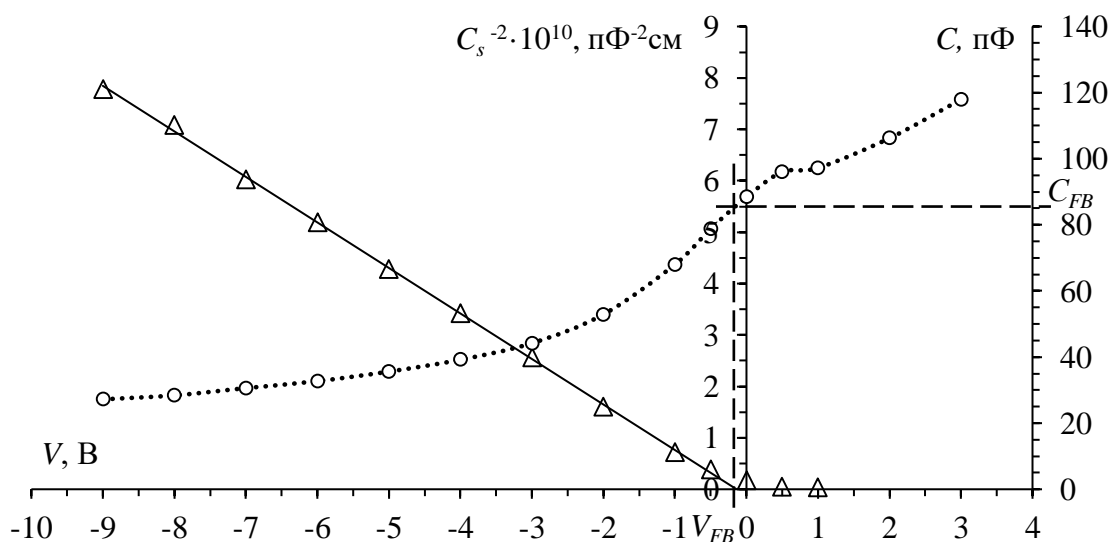


Рисунок 4.10 – Графік для визначення напруги плоских зон для структури Al–CeO<sub>x</sub>–Si, отриманої методом спалаху. Трикутниками позначено значення  $C_s^{-2}$  розраховані за експериментальними даними, точковою лінією – експериментальну ВФХ, пунктирними лініями – напругу (вертикальна) та ємність (горизонтальна) плоских зон.

Таким чином, виходячи з отриманих графіків (рис. 4.9 і рис. 4.10), напруга плоских зон (4.6) структур з плівками, отриманими методом оксидування металевого дзеркала, в середньому складає близько -0,7 В, а отриманими методом спалаху – -0,2 В. Ємність, яка відповідає цій напрузі – 330 пФ і 85 пФ, відповідно.

#### 4.2.4 Щільність заряду на межі діелектрик-напівпровідник

Знаючи  $n$  з (4.4), з урахуванням  $C_{it} = q \cdot D_{it}$ , можна визначити енергетичну щільність заряду на межі діелектрик-напівпровідник:

$$D_{it} = \frac{C_{it}}{q} = \frac{(n-1)C_I - C_B^*}{q}. \quad (4.8)$$

За визначиними в попередньому підрозділі  $n$  визначимо з (4.8) енергетичну щільність заряду на межі діелектрик-напівпровідник, яка для структур з плівками отриманими методом оксидування металевого дзеркала, та методом спалаху, відповідно, дорівнює  $1 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  і  $6,7 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Ці дані знесено в табл. 4.1.

Для визначення енергетичної щільності заряду на межі діелектрик-напівпровідник методом Термана слід побудувати теоретичну (2.11) високочастотну ВФХ МДН-структури. Тож на рис. 4.11 та рис. 4.12 маркерами показано експериментально виміряну ВФХ, а суцільною лінією показано теоретично побудовано ВФХ з параметрами визначеними у попередньому підрозділі. Теоретичні графіки побудовано за умови, що напруга плоских зон дорівнює 0 В (ідеальна МДН-структура).

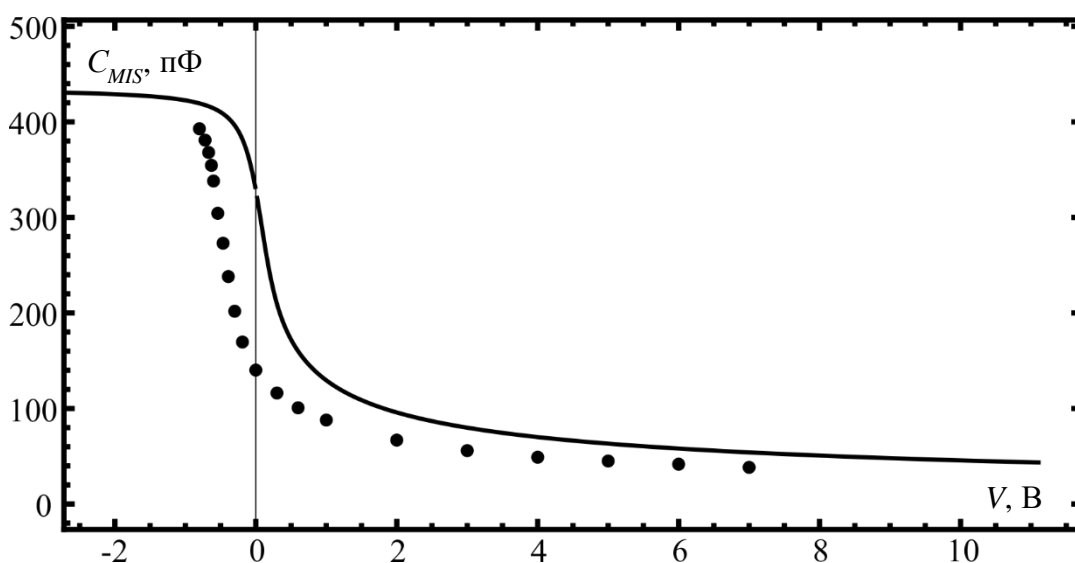


Рисунок 4.11 – Теоретична (суцільна лінія) та експериментальна (маркери) ВФХ структури Al–CeO<sub>2</sub>–Si, отриманої методом оксидування металевого дзеркала. Маркерами позначено експериментальні, а суцільною лінією теоретичні ВФХ.

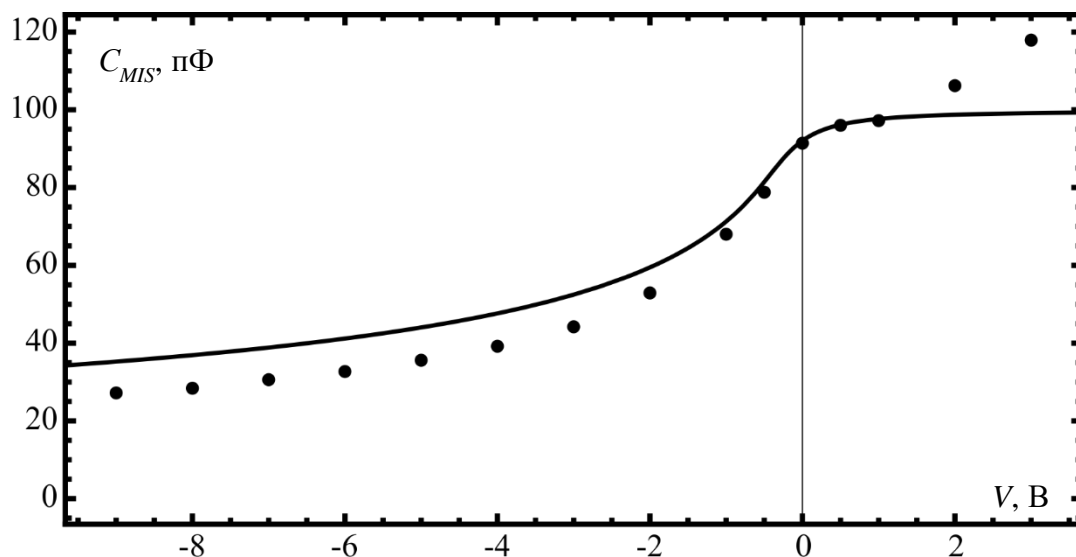


Рисунок 4.12 – Теоретична (суцільна лінія) та експериментальна (маркери) ВФХ структури Al–CeO<sub>x</sub>–Si, отриманої методом спалаху. Маркерами позначено експериментальні, а суцільною лінією теоретичні ВФХ.

За результатами розрахунку методом Термана побудовано залежність щільності заряду від поверхневого потенціалу, яка наведена на рис. 4.13 та рис. 4.14.

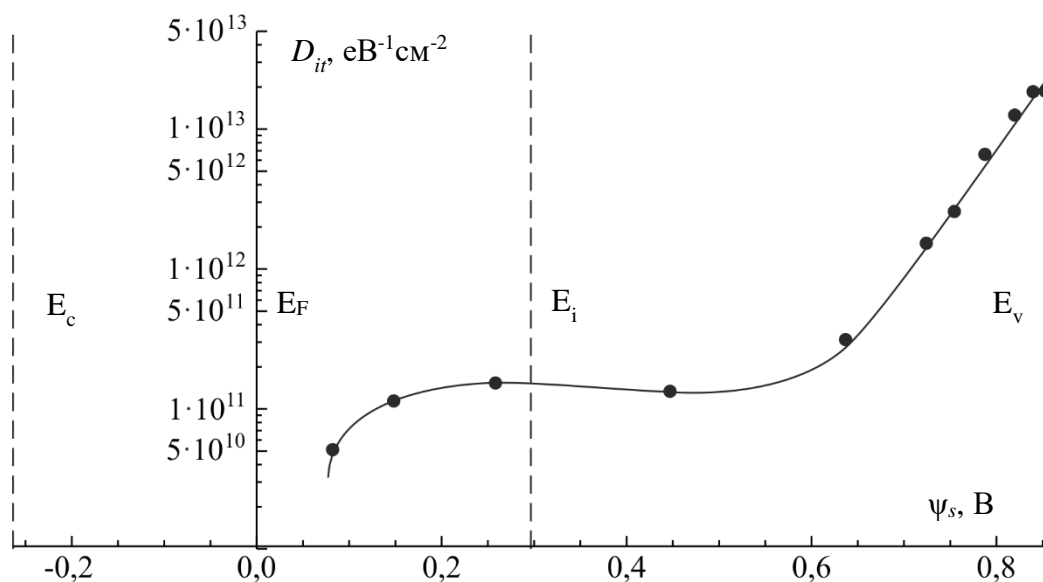


Рисунок 4.13 – Залежність енергетичної щільності заряду на межі CeO<sub>2</sub>–Si від поверхневого потенціалу для структур, отриманих методом оксидування металевого дзеркала

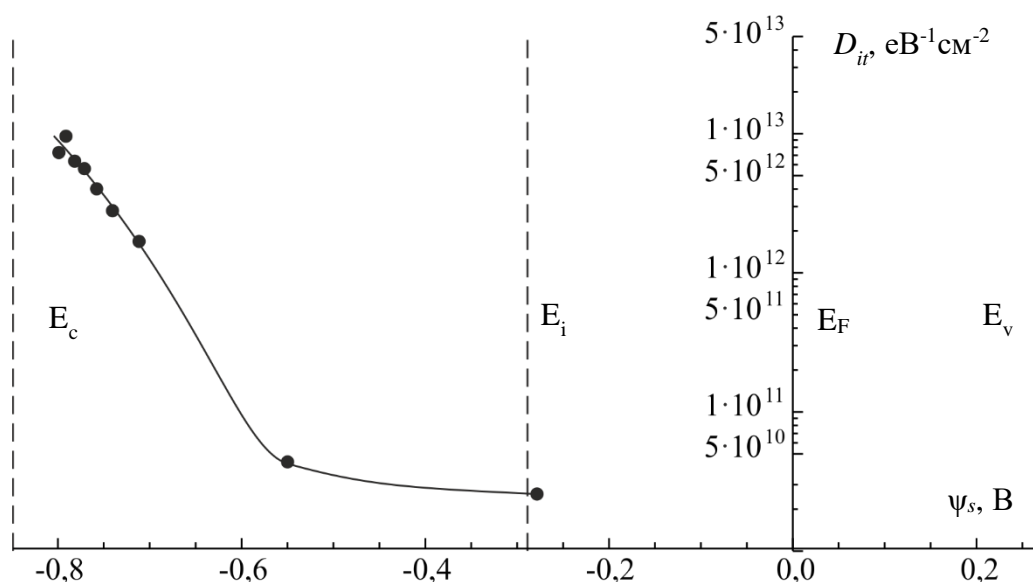


Рисунок 4.14 – Залежність енергетичної щільності заряду на межі  $\text{CeO}_2\text{-Si}$  від поверхневого потенціалу для структур, отриманих методом спалаху

Як видно з графіків рис. 4.13 та рис. 4.14, енергетична щільність заряду на межі  $\text{CeO}_2\text{-Si}$  для структур лежить в межах  $4 \cdot 10^{10} \text{ eB}^{-1}\text{cm}^{-2} - 2,5 \cdot 10^{11} \text{ eB}^{-1}\text{cm}^{-2}$ . Аналогічні результати отримано для 10 структур (див. Додаток Д). Для порівняння, щільність заряду на межі розділу  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ :  $10^{11} \text{ eB}^{-1}\text{cm}^{-2}$  – сухий кисень;  $10^{12} \text{ eB}^{-1}\text{cm}^{-2}$  – з використанням галогенів;  $10^{14} \text{ eB}^{-1}\text{cm}^{-2}$  – вологий кисень.

Таблиця. 4.1. Зведені параметри досліджуваних структур

Параметр	МДН-структура на основі плівок отриманих, МОМД <sup>§</sup>	МДН-структура на основі плівок отриманих, МС <sup>§</sup>
Тип підкладки	КДБ-10	КЕФ-4,5
Концентрація домішок в підкладці, $N_{sub} \text{ cm}^{-3}$ :	$1,39 \cdot 10^{15}$	$1,03 \cdot 10^{15}$
Ємність заслону $C_L$ , пФ	435	100
Напруга плоских зон $V_{FB}$ , В	-0,7	-0,2
Ємність плоских зон $C_{FB}$ , пФ	330	85
Енергетична щільність заряду на поверхні $\text{CeO}_2\text{-Si}$ $D_{it}$ , $\text{eB}^{-1}\text{cm}^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{11} +$ $4 \cdot 10^{10} - 2,5 \cdot 10^{11} *$	

<sup>§</sup>МОМД – метод оксидування металевого дзеркала, МС – метод спалаху;

<sup>+</sup>визначені за методом запропонованим автором; <sup>\*</sup> визначені за методом Термана.



## Висновки до розділу 4

1. Показано, що виготовлення МДН-структур з плівками діоксиду церію потребує значно простішої технології в порівнянні з одержанням МДН-структур з плівками діоксиду кремнію.
2. Запропоновано спрощений спосіб визначення енергетичної щільності заряду на межі діелектрик-напівпровідник за експериментальними ВФХ МДН-структур.
3. Доведено, що МДН-структури з плівками діоксиду церію характеризуються низькими значеннями енергетичної щільності заряду на межі діелектрик-напівпровідник, які є співставними зі значеннями для традиційної системи діоксид кремнію-кремній.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В процесі виконання дисертаційної роботи вирішена науково-технічна задача з обґрунтування, вибору та дослідження діелектричних плівок з підвищеною діелектричною проникністю для МДН-структур. Одержані наукові і експериментальні результати дозволяють зробити наступні висновки:

1. Розроблено фізичні засади критерію вибору діелектрика з підвищеною діелектричною проникністю для МДН-структур. Одержаний критерій дозволяє обрати діелектрик для будь-якої напівпровідникової підкладки, який забезпечує високу якість межі діелектрик-напівпровідник.

2. Вперше запропонована модель (міжвузловий аспект) та введено параметр середня довжина зв'язку кристалічної решітки, які дозволяють описати кристал обмежених розмірів та межу поділу кристал-кристал або кристал-вакуум. Показано, що в рамках запропонованої моделі зберігається математичний і фізичний сенс класичної теорії кристалічної решітки.

3. За допомогою параметра середня довжина зв'язку отримано аналітичний вираз для визначення роботи виходу електрона з матеріалу, що підтверджує практичну цінність введення цього параметру.

4. Розроблений критерій дозволяє обрати з ряду діелектриків-претендентів для МДН-структур з кремнієвими підкладками матеріал альтернативний діоксиду кремнію.

5. Заміна діоксиду кремнію на діоксид церію, дозволяє за рахунок високої діелектричної проникності збільшити товщину діелектричної плівки виключити вплив тунельного струму та збільшити напругу пробою.

6. Експериментальні дослідження МДН-структур з плівками діоксиду церію показали, що щільність заряду на межі діоксид церію-кремній не більше ніж на межі діоксид кремнію-кремній. Таким чином, заміна діоксиду кремнію на діоксид церію, дозволяє спростити технологію отримання МДН-структур, зменшити тунельний струм та забезпечити високу якість межі діоксид церію-кремній.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. High Permittivity Gate Dielectric Materials: *Springer series in advanced microelectronics* / by ed. S. Kar. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. XXXII, 489 p.
2. Engstrom O. The MOS System. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. 364 p.
3. Красников Г. Я., Зайцев Н. А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС: Москва: Техносфера, 2003. 384 с.
4. Liou J. J., Schwierz F., Wong H. Nanometer CMOS. New York: Pan Stanford Publishing, 2010. 350 p.
5. Вдовин О. С., Кирьяшкина З. И., Котелков В. Н., et al. Пленки оксидов редкоземельных элементов в МДМ- и МДН-структурах. Саратов: Издательство саратовского университета, 1983. 160 с.
6. Novkovski N. Peculiarities of the Interface between High-Permittivity Dielectrics and Semiconductors. *Frontiers in Materials*. 2014. Vol. 1, No. 30. P. 1–3.
7. Robertson J., Wallace R. M. High-K materials and metal gates for CMOS applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2015. Vol. 88. P. 1–41.
8. Ando T., Kwon U., Krishnan S., et al. High-k Oxides on Si: MOSFET Gate Dielectrics. *Thin Films on Silicon: Electronic and Photonic Applications*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2016. P. 323-367.
9. Chen S., Liu, Z., Feng L., et al. Effect of ytterbium inclusion in hafnium oxide on the structural and electrical properties of the high-k gate dielectric. *Journal of Rare Earths*. 2014. Vol. 32, No. 6. P. 580–584.
10. Goh K. H., Haseeb A. S. M. A. S. M. A., Wong Y. H. Lanthanide rare earth oxide thin film as an alternative gate oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 68. P. 302–315.

11. Goh K. H., Haseeb A. S. M. A., Wong Y. H. Samarium Oxide and Samarium Oxynitride Thin Film as Alternative Gate Oxide on Silicon Substrate: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2017. P. 1-19
12. Goh K. H., Haseeb A. S. M. A., Wong Y. H. Trap-assisted tunneling, capacitance–voltage characteristics, and surface properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  thin film on Si substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28, No. 6. P. 4725–4731.
13. Goh K. H. Samarium oxide and samarium oxynitride thin film gate oxides on silicon substrate. University of Malaya. 217 p.
14. Jiang S. S., He G., Gao J., et al. Microstructure, optical and electrical properties of sputtered  $\text{HfTiO}$  high-k gate dielectric thin films. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, No. 10. P. 11640–11649.
15. Li S., Lin Y., Wu Y., et al. Effect of Fe impurity on performance of  $\text{La}_2\text{O}_3$  as a high k gate dielectric. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 16. P. 21015–21022.
16. Li S., Wu Y., Fu K., et al. Ternary Gd-Y-O high-k oxide films for next-generation gate dielectrics and their annealing temperature effects. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 8. P. 10691–10700.
17. Li S., Wu Y., Li G., et al. Ta-doped modified  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  film for a novel high-k gate dielectric. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35, No. 10. P. 2305–2311.
18. Litvinov V., Kholomina T., Ermachikhin A., et al. Investigation of Au/ZnO/Si MIS structures by capacitance-voltage characteristics method: 2018 28th International Conference Radioelektronika (RADIOELEKTRONIKA), IEEE, Kyiv, 19-20 April 2018. P. 1–4.
19. Dakhel A. A. Temperature and frequency dependent dielectric properties of dysprosium oxide grown on Si(p) substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 422, No. 1–2. P. 1–5.
20. Shalimova M. B., Sachuk N. V. Degradation of the electrical characteristics of MOS structures with erbium, gadolinium, and dysprosium oxides under the effect of an electric field. *Semiconductors*. 2015. Vol. 49, No. 8. P. 1045–1051.

21. Leng J., Yu Z., Li Y., et al. Optical and electrical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by ion beam assisted deposition. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, No. 20. P. 5832–5836.
22. Pan T.-M., Yen L.-C., Huang S.-H., et al. High-k Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Poly-Si Thin-Film Transistor Nonvolatile Memory Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2013. Vol. 60, No. 7. P. 2251–2255.
23. Максимчук Н. В. Плівки оксиду церію для біосенсорів токсичних речовин.: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.27.01. Київ, 2012. 19с.
24. Kao C. H., Chen H., Liu C. C., et al. Electrical, material and multianalyte-sensitive characteristics of thermal CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-stacked oxide capacitors. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 570. P. 552–557.
25. Engström O., Raeissi B., Hall S., et al. Navigation aids in the search for future high-k dielectrics: Physical and electrical trends. *Solid-State Electronics*. 2007. Vol. 51, No. 4. P. 622–626.
26. Kar S., Singh R. Correlation between the material constants of and a figure of merit for the high-k gate dielectrics: *Physics and Technology of High-k Gate Dielectrics I. Proceedings of the International Symposium on High Dielectric Constant*, Salt Lake City , The Electrochemical Society, 20 October 2003. P. 13–24.
27. Piskorski K., Przewlocki H. The methods to determine flat-band voltage VFB in semiconductor of a MOS structure: *MIPRO 2010 : 33rd International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics*, Opatija, 24-28 May 2010. P. 37–42.
28. Przewlocki H., Gutt T., Piskorski K. The inflection point of the capacitance-voltage, C(VG), characteristic and the flat-band voltage of metal-oxide-semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115. P. 2045101–20451018.
29. Winter R., Eizenberg M., Ahn J., et al. New method for determining flat-band voltage in high mobility semiconductors. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2013. Vol. 31. P. 0306041–0306043.

30. Migliorato P., Seok M. J., Jang J. Determination of flat band voltage in thin film transistors: The case of amorphous-indium gallium zinc oxide. *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 100. P. 0735061–0735064.
31. Do H. B., Luc Q. H., Ha M. T. H., et al. Methods for Extracting Flat Band Voltage in the InGaAs High Mobility Materials. *IEEE Electron Device Letters*. 2016. Vol. 37, No. 9. P. 1100–1103.
32. Sze S. M., Ng K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 832 p.
33. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов. Книга 2. Москва: Мир, 1984. 456 с.
34. Jeppson K. O. O. Influence of the channel width on the threshold voltage modulation in M.O.S.F.E.T.S. *Electronics Letters*. 1975. Vol. 11, No. 14. P. 297.
35. Kroell K. E., Ackermann G. K. Threshold voltage of narrow channel field effect transistors. *Solid-State Electronics*. 1976. Vol. 19, No. 1. P. 77–81.
36. Noble W. P., Cottrell P. E. Narrow channel effects in insulated gate field effect transistors: *1976 International Electron Devices Meeting*, Washington , IEEE, 06 December 1976. P. 582–586.
37. Wang P. P. Device characteristics of short-channel and narrow-width MOSFET's. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1978. Vol. 25, No. 7. P. 779–786.
38. Akers L. A. An analytical expression for the threshold voltage of a small geometry MOSFET. *Solid-State Electronics*. 1981. Vol. 24, No. 7. P. 621–627.
39. Kar S., Singh R. Correlation between the material constants of and a figure of merit for the high-k gate dielectrics: Physics and Technology of High-k Gate Dielectrics I. *Proceedings of International Symposium on High Dielectric Constant Materials: Materials Science*, Salt Lake City, USA , 20 October 2002. P. 13–23.
40. Зайцев, Н., Красников, Г., Огурцов, О. Зарядовые состояния МОП-структур. Стандартизированная терминология. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. 2002. №1. С. 64–65.

41. Deal B. E. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1980. Vol. 27, No. 3. P. 606–608.
42. Deal B. E. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980. Vol. 127, No. 4. P. 979–981.
43. Schroder D. K. Semiconductor material and device characterization. Hoboken: Wiley, 2006. 779 p.
44. Nicollian E. H., Brews J. R. MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2003. 928 p.
45. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов. Книга 1: Москва: «Мир», 1984. 456 с.
46. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Родионов М. К. Межузловой аспект кристаллической решетки. *Электроника и связь*. 2011. т. 3, спец. вып. Электроника и нанотехнологии. С. 32–38.
47. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. Москва: Наука, 1975. 680 с.
48. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. Москва: Наука, 1979. 640 с.
49. Korolevych L. M., Borisov A. V., Rodionov M. K. Interstitial aspect of the crystal lattice: *Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*, Kyiv , NTUU «KPI», 12-14 April 2011. P. 91.
50. Korolevych L. M., Borisov A. V., Rodionov M. K. Phenomenology of physical-geometric description of the crystal lattice: *Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*, Kyiv , NTUU «KPI», 12-14 April 2011. P. 90.
51. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Родионов М. К. Феноменология физико-математического описания понятия кристаллической решетки. *Электроника и связь*. 2011. т. 4, спец. вып. Электроника и нанотехнологии. С. 62–65.

52. Королевич Л. М., Борисов О. В., Шевлякова Г. В. Математична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки. *Електроніка та зв'язок*. 2015. т. 20, №5. С. 6–14.
53. Королевич Л. М., Борисов О. В., Шевлякова Г. В. Фізична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки. *Електроніка та зв'язок*. 2016. т. 21, №2. С. 10–17.
54. Rosen J. Encyclopedia of Physics. Infobase Publishing, 2009. 386 p.
55. Weisstein E. W. CRC Concise Encyclopedia of Mathematics. Chapman and Hall/CRC, 2002. 3252 p.
56. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. Москва: Наука, 1966. 564 с.
57. Korolevych L. M., Borisov A. V., Shevliakova H. V. Relationship between electron work function and crystal lattice constant: *2017 IEEE 1st Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON*, Kyiv , IEEE, 29 May-2 June 2017. P. 623–627.
58. Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
59. International tables for crystallography, Space-group symmetry. / by ed. T. Hahn. Springer, 2005. 932 p.
60. Королевич Л. М., Борисов О. В. Критерій вибору діелектрика для кремнієвих МДН-структур. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*. 2018. т. 23, №6. С. 6–12.
61. Patsalas P., Logothetidis S., Sygellou L., et al. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, No. 3. P. 35104.
62. Bertaux S., Reynders P., Heintz J.-M. Sintering and color properties of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 473, No. 1. P. 80–88.
63. Hass G., Ramsey J. B., Thun R. Optical Properties and Structure of Cerium Dioxide Films. *Journal of the Optical Society of America*. 1958. Vol. 48, No. 5. P. 324.



64. Geppert L. CeO<sub>2</sub> thin films by flash evaporation. *IEEE Spectrum*. 1997. Vol. 34, No. 1. P. 55–59.
65. Maksimchuk N. V, Korolevych L. N., Borisov A. V. Electrophysical properties of Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures: *2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv , IEEE, 21-24 April 2015. P. 148–150.
66. Logothetidis S., Patsalas P., Charitidis C. Enhanced catalytic activity of nanostructured cerium oxide films. *Materials Science and Engineering: C*. 2003. Vol. 23, No. 6. P. 803–806.
67. Djanovski G., Beshkova M., Velinova S., et al. Deposition of CeO<sub>2</sub> Films on Si(100) Substrates by Electron Beam Evaporation. *Plasma Processes and Polymers*. 2006. Vol. 3, No. 2. P. 197–200.
68. Mansilla C. Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams. *Solid State Sciences*. 2009. Vol. 11, No. 8. P. 1456–1464.
69. Tye L., El-Masry N. A., Chikyow T., et al. Electrical characteristics of epitaxial CeO<sub>2</sub> on Si(111). *Applied Physics Letters*. 1994. Vol. 65, No. 24. P. 3081–3083.
70. Chaturvedi L., Howlader S., Chhikara D., et al. Characteristics of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films deposited on different substrates at room temperature. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2017. Vol. 55. P. 630–637.
71. Singh P., Srivatsa K. M. K., Barvat A., et al. X-ray photoelectron spectroscopic studies of CeO<sub>2</sub> thin films deposited on Ni-W (100), c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) and Si (100) substrates. *Current Applied Physics*. 2016. Vol. 16, No. 10. P. 1388–1394.
72. Gnanam S., Rajendran V. Synthesis of CeO<sub>2</sub> or α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via sol-gel process and their optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2011. Vol. 58, No. 1. P. 62–69.
73. Barreca D., Bruno G., Gasparotto A., et al. Nanostructure and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering C*. 2003. Vol. 23, No. 6–8. P. 1013–1016.

74. Barreca D., Gasparotto A., Tondello E., et al. Nucleation and growth of nanophasic CeO<sub>2</sub> thin films by plasma-enhanced CVD. *Chemical Vapor Deposition*. 2003. Vol. 9, No. 4. P. 199–206.
75. Vangelista S., Piagge R., Ek S., et al. Atomic Layer Deposition of Cerium Dioxide Film on TiN and Si Substrates: Structural and Chemical Properties. *MRS Advances*. 2017. Vol. 2, No. 52. P. 3005–3010.
76. Vangelista S., Piagge R., Ek S., et al. Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates. *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 636. P. 78–84.
77. Vangelista S., Piagge R., Ek S., et al. Effect of annealing treatments on CeO<sub>2</sub> grown on TiN and Si substrates by atomic layer deposition. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018. Vol. 9, No. 1. P. 890–899.
78. Kim, W. H., Kim, M. K., Maeng, W. J., та ін. Growth characteristics and film properties of cerium dioxide prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, No. 8. P. G169–G172.
79. Maksimchuk N. V., Korolevych L. M., Borisov A. V. Photoelectrical properties of Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures: 2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, IEEE, 15-18 April 2014. P. 101–104.
80. Borisov A. V., Korolevych L. N., Maksimchuk N. V. Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures for heterojunction photodetectors. *Electronics and Communications*. 2014. Vol. 19, No. 6. P. 9–13.
81. Korolevych L., Borisov A. Cerium dioxide thin films in silicon MIS devices: 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 16-18 April 2019. P. 305–308.
82. Королевич Л. М., Борисов О. В., Максимчук Н. В. Вплив методів отримання тонких плівок оксиду церію на вольт-фарадні характеристики МДН-структур. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*. 2019. т. 24, №3. С. 13–19.

83. Deen D. A., Champlain J. G. High frequency capacitance-voltage technique for the extraction of interface trap density of the heterojunction capacitor: Terman's method revised. *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 99, No. 5. P. 053501.
84. Kar S. Extraction of the capacitance of ultrathin high-K gate dielectrics. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2003. Vol. 50, No. 10. P. 2112–2119.
85. Королевич Л. М., Борисов О. В. Визначення напруги плоских зон за експериментальними вольт-фарадними характеристиками МДН-структур. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2019. Т. 3, №30 (69). С. 217–222.

## ДОДАТКИ

### Додаток А.

#### Список опублікованих праць за темою дисертації

Праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Korolevych L., Borisov A., Voronko A. The Experimental Study of the Cerium Dioxide - Silicon Interface of MIS Structures. *Visnyk NTUU KPI Serii A - Radiotekhnika Radioaparotobuduvannia*. 2021. No. 85.
2. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Прокопенко А. С., та Миняйло А. Н.. СВ-исследования электрофизических параметров тонких пленок  $\text{CeO}_2$  в МДН-структуре Al-CeO<sub>2</sub>-n-Si-Al. *Электроника и связь*. 2008. т. 1, спец.вип. Проблемы электроники. С. 35–37.
3. Borisov A. V, Korolevych L. N., Maksimchuk N. V. Al/nanocrystalline CeO<sub>x</sub>/Si/Al structures for heterojunction photodetectors. *Electronics and Communications*. 2014. Vol. 19, No. 6. P. 9–13.
4. Королевич Л. М., Борисов О. В. Критерій вибору діелектрика для кремнієвих МДН-структур. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*. 2018. т. 23, №6. С. 6–12.
5. Королевич Л. М., Борисов О. В. Визначення напруги плоских зон за експериментальними вольт-фарадними характеристиками МДН-структур. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2019. т. 3, №30 (69). С. 217–222.
6. Королевич Л. М., Борисов О. В., Максимчук Н. В. Вплив методів отримання тонких плівок оксиду церію на вольт-фарадні характеристики МДН-структур. *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*. 2019. т.24, №3. С. 13–19.

7. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Родионов М. К. Межузловой аспект кристаллической решетки. *Электроника и связь*. 2011. т. 3, спец.вип. Электроника и нанотехнологии. С. 32–38.

8. Спидчук Л. Н. Технологические методы получения тонких пленок диоксида церия. *Электроника и связь*. 2001. т. 12. С. 66–68.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Korolevych L., Borisov A. Cerium dioxide thin films in silicon MIS devices: *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, IEEE, 16-18 April 2019. P. 305–308.

2. Korolevych L. M., Borisov A. V., Shevliakova H. V. Relationship between electron work function and crystal lattice constant: *2017 IEEE 1st Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON*, Kyiv, IEEE, 29 May-2 June 2017. P. 623–627.

3. Maksimchuk N. V., Korolevych L. M., Borisov A. V. Photoelectrical properties of Al/nanocrystalline CeOx/Si/Al structures: *2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, IEEE, 15-18 April 2014. P. 101–104.

4. Maksimchuk N. V., Korolevych L. N., Borisov A. V. Electrophysical properties of Al/nanocrystalline CeOx/Si/Al structures: *2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, IEEE, 21-24 April 2015 P. 148–150.

5. Korolevych L. M., Borisov A. V., Rodionov M. K. Interstitial aspect of the crystal lattice: *Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*, Kyiv, NTUU «KPI», 12-14 April 2011. P. 91.

6. Korolevych L. M., Borisov A. V., Rodionov M. K. Phenomenology of physical-geometric description of the crystal lattice: *Electronics and Nanotechnology: Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*, Kyiv, NTUU «KPI», 12-14 April 2011. P. 90.

7. Борисов А.В., Королевич Л.Н., Прокопенко А.С. та Миняйло А.Н. CV-исследования электрофизических параметров тонких пленок  $\text{CeO}_2$  в МДН-структуре  $\text{Al-CeO}_2\text{-Si}$ : XXVIII Международная научно-техническая конференция «Проблемы электроники», Киев, 15-17 апреля 2008.

8. Королевич Л.Н., Борисов А.В., Шмырева А.Н. К расчету физических параметров кристалла на границе разрыва вещества поверхности. XXVI Международная научно-техническая конференция «Проблемы электроники», Киев, 11-13 апреля 2006.

9. Korolevich L.M., Borisov A.V. On the theoretical assessment of properties of the semiconductor-dielectric interface. 2<sup>nd</sup> International Conference on Physics of Laser Crystals (ICPLC-2005), Yalta, Crimea, 25-30 September 2005. P. NT12

10. Спидчук Л.Н., Борисов А.В., Шмырева А.Н. Фоточувствительные МДН-структуры с оксидами редкоземельных элементов в качестве подзатворного диэлектрика. VI Международная конференция «Опτικο-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации» (Распознавание-2003), Курск, Российская Федерация, 22-25 октября 2003. P. 136–137

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Королевич Л. Н., Борисов А. В., Родионов М. К. Феноменология физико-математического описания понятия кристаллической решетки. *Электроника и связь*. 2011. т. 4, спец.вип. Электроника и нанотехнологии. С. 62–65.

2. Королевич Л. М., Борисов О. В., Шевлякова Г. В. Математична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки. *Електроніка та зв'язок*. 2015. т. 20, №5. С. 6–14.

Королевич Л. М., Борисов О. В., Шевлякова Г. В. Фізична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки. *Електроніка та зв'язок*. 2016. т. 21, №2. С. 10–17.

## Додаток Б.

## Опис плоских сіток в міжвузловому аспект кристалічної решітки

Як відомо, розрізняють всього 5 типів плоских сіток: паралелограмічна, прямокутна, ромбічна, квадратна і тригональноромбічна. Коли виконується вимога примітивності петлі, зсув для кожної з перелічених плоских сіток виконується аналогічно до паралелограмічної. Однак, ромбічна та тригональноромбічна плоскі сітки частіше описуються не примітивними, а елементарними петлями, тож слід розглянути ці випадки окремо.

Ромбічна плоска сітка у вузловому аспекті кристалічної показана на рис. Б.1 а, де суцільними лініями показано її примітивна (на одну петлю припадає один вузол) та елементарна (на одну петлю припадають два вузли). Зсув початку відліку решітки на довжину половини діагоналі примітивної петлі показано суцільною лінією - ромбом на рис. Б.1 б. Однак, у випадку елементарної петлі такий зсув стає неможливим, тому для слід сформулювати нове правило зсуву: у випадку елементарної петлі ромбічної плоскої сітки зсув початку відліку необхідно виконувати вздовж будь-якої діагоналі цієї петлі на чверть її довжини. Результат описаного зсуву показано прямокутником на рис. Б.1 б. Таким чином, всередині нової елементарної комірки знаходиться два вузли початкової комірки (рис. Б.1 в), а її межі в поєднанні з цими вузлами формують опис ромбічної плоскої сітки в міжвузловому аспекті (рис. Б.1 г). Характерною особливістю побудови ромбічної плоскої сітки в міжвузловому аспекті є той факт, що початковий вузловий аспект дає можливість отримати другий варіанти міжвузлової візуалізації, позначений на рис. Б.1 г точковими лініями. Зазначимо, що останнє не підтверджує вихідні положення міжвузлового підходу, а саме – вільність у виборі зсуву початку відліку.

Окремим випадком ромбічної плоскої сітки є тригональноромбічна плоска сітка, у якої у кожній кути між ребрами примітивного ромба дорівнюють  $\pi/3$  і  $2\pi/3$ . Це обумовлює форму елементарної петлі цієї плоскої сітки – рівносторонній шестикутник, вигляд якої у вузловому аспекті показано на Б.2 а. В зв'язку з симетрійними особливостями цієї петлі, для отримання міжвузлового

представлення, слід сформулювати нове правило зсуву: у випадку шестикутної елементарної петлі тригональноромбічної плоскої сітки зсув початку відліку необхідно виконувати зсув вздовж діаметру вписаного в шестикутник кола на третину його довжини. Результат описаного зсуву показано на рис. Б.2, б. Таким чином, всередині нової елементарної комірки знаходиться три вузли початкової комірки (рис. Б.2, в), а її межі в поєднанні з цими вузлами формують опис ромбічної плоскої сітки в міжвузловому аспекті (рис. Б.2, г). Для тригональноромбічної сітки можливий другий варіант міжвузлової візуалізації, позначений на рис. Б.2, з точковими лініями.

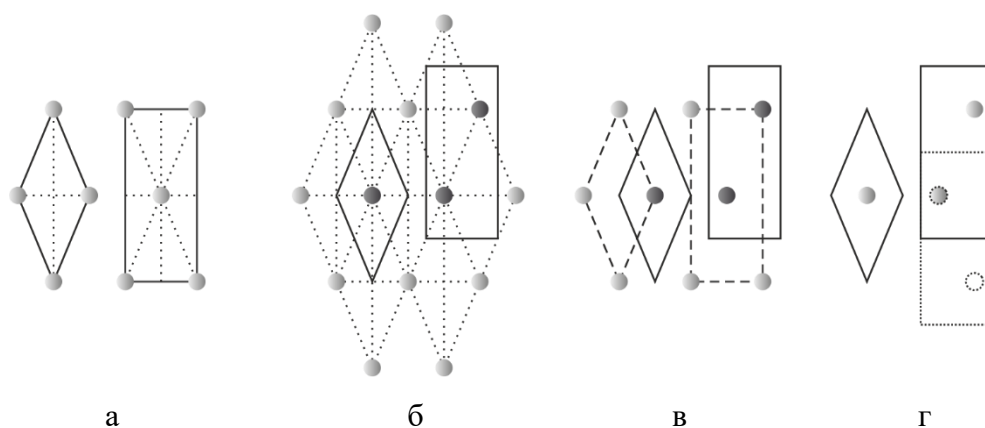


Рисунок Б.1 – Плоска ромбічна сітка в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах і взаємозв'язок між ними (б-в). Ромбом показано примітивну, а прямокутником – елементарну петлі.

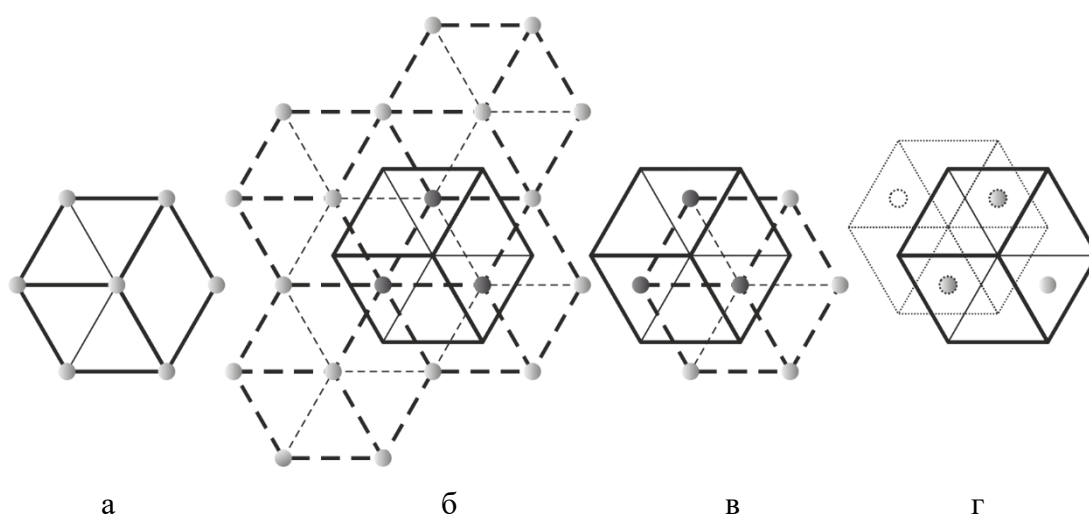


Рисунок Б.2 – Плоска тригонально-ромбічна сітка в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах і взаємозв'язок між ними (б-в)



## Додаток В.

## Опис тривимірних кристалів в міжвузловому аспекті

Будь-який об'ємний кристал можна описати однією з 14 решіток Браве, які в свою чергу можуть бути зведені до наступних загальних типів: примітивна ( $P$ ), ромбоєдрична ( $R$ ), гексагональна ( $H$ ), базоцентрована ( $B$ ), об'ємноцентрована ( $I$ ) і граніцентована ( $F$ ) кристалічні решітки. В силу цього, потрібно розглянути лише перераховані типи просторових кристалічних решіток.

Ромбоєдрична решітка ( $R$ ) є лише окремим випадком примітивної решітки, тож міжвузлове представлення цієї решітки буде аналогічним до решітки  $P$ -типу (див. рис. В.1).

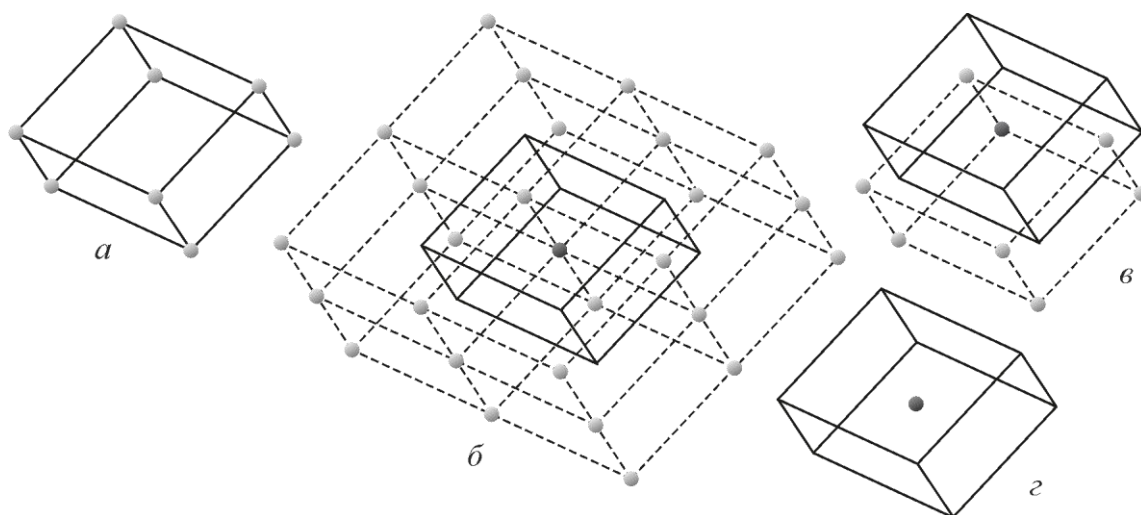


Рисунок В.1 – Комірка кристалічної решітки типу  $R$  в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

Гексагональна решітка ( $H$ ) є тривимірним аналогом тригональноромбічної плоскої сітки. Для отримання гексагональної решітки в міжвузловому аспекті, слід зробити зсув меж початкової комірки (рис. В.2, а) відносно початку системи відліку вздовж основної осі (вертикально) на половину її довжини, та вертикальний зсув аналогічний до зсуву тригональноромбічної плоскої сітки (див. рис. Б.2). Результат описаного зсуву показано на рис. В.2, б. Гексагональна решітка може бути представлена в міжвузловому аспекті двома можливими варіантами, аналогічними до тригональноромбічної плоскої сітки.

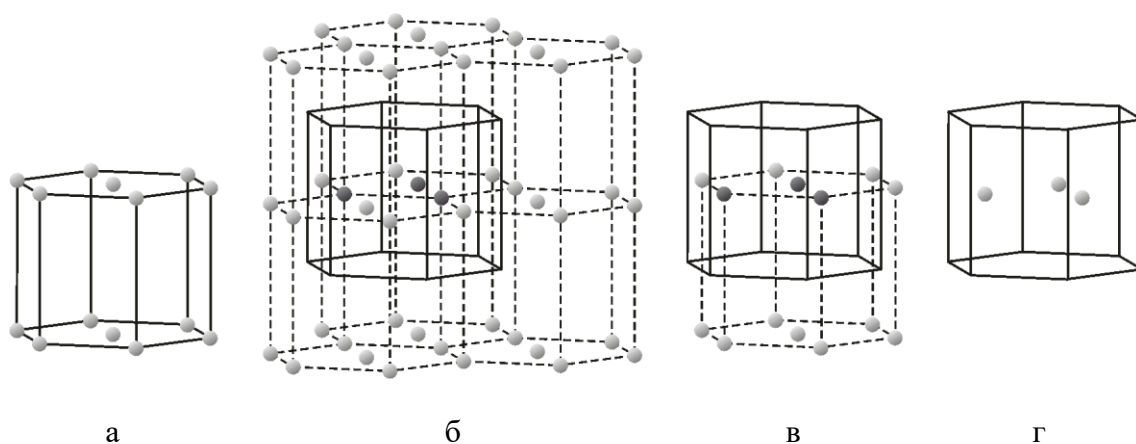


Рисунок В.2 Комірка кристалічної решітки типу  $H$  в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

Для отримання базоцентрованої решітки ( $B$ ) в міжвузловому аспекті, слід зробити зсув меж початкової комірки (рис. В.3, а) відносно початку системи відліку вздовж діагоналі центрованої грані на чверть її довжини та вздовж ребра перпендикулярного до центрованої грані (в даному випадку вертикально) на половину її довжини. Результат описаного зсуву показано на рис. В.3, б-в. Особливістю міжвузлової реалізації цієї комірки є наявність двох вузлів всередині комірки, причому можливі як ліві, так і праві комбінації.

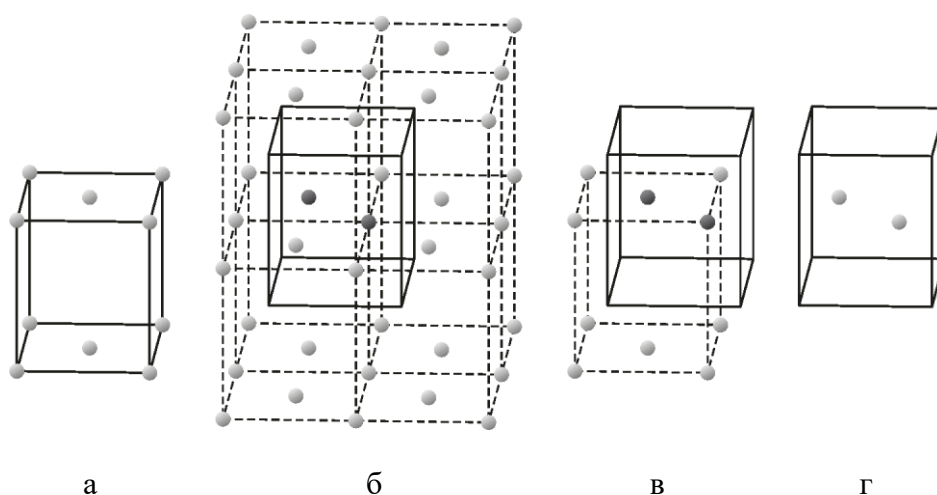


Рисунок В.3 Комірка кристалічної решітки типу  $B$  в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

Для отримання внутрішньо-центрованої решітки ( $I$ ) в міжвузловому аспекті, слід зробити зсув меж початкової комірки (рис. В.4, а) відносно початку системи відліку вздовж головної діагоналі паралелограму на чверть її довжини. Результат описаного зсуву показано на рис. В.4, б-в. Її головною особливістю є не просто

наявність двох вузлів всередині комірки (в порівнянні з базоцентрированою решіткою), а можливість її представлення вже не в двох, а чотирьох варіантів – пара вузлів розміщених на чверті однієї з його об'ємних діагоналей.

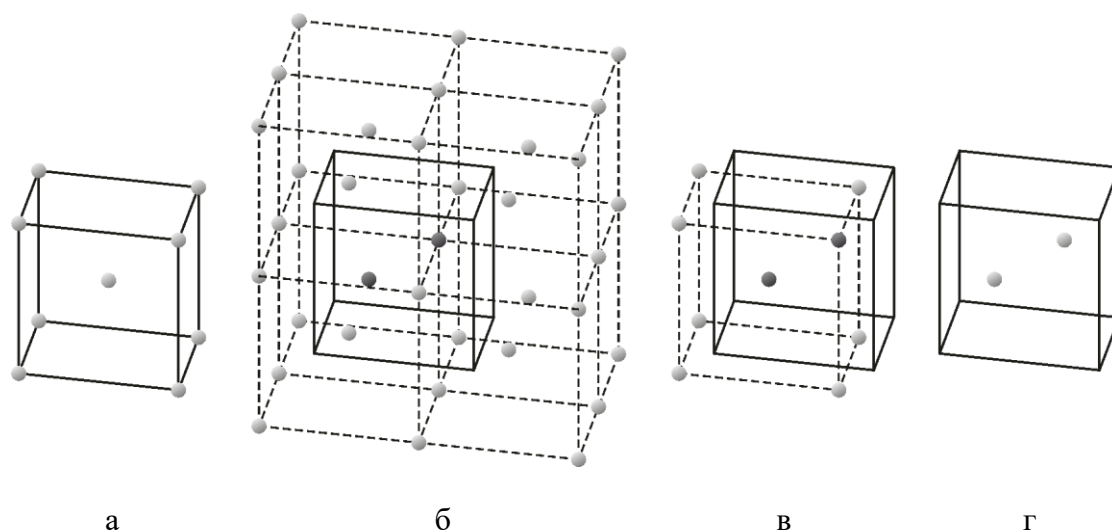


Рисунок В.4 Комірка кристалічної решітки типу  $I$  в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

Для отримання грані-центрована решітки ( $F$  в міжвузловому аспекті, слід зробити зсув меж початкової комірки (рис. В.5, а) відносно початку системи відліку вздовж головної діагоналі паралелограму на чверть її довжини. Результат описаного зсуву показано на рис. В.5, б-в. Її головною особливістю в міжвузловому аспекті є необхідність наявності всередині комірки матеріального тетраедра загального вигляду.

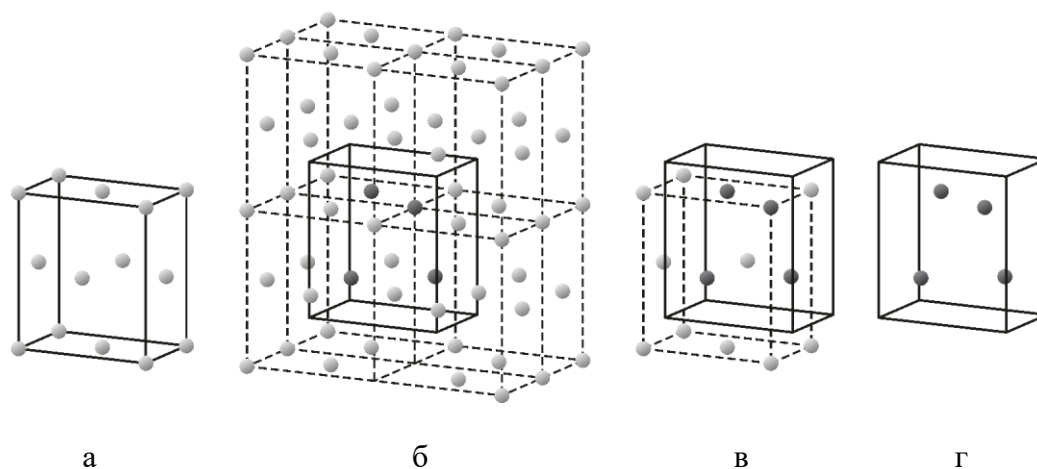


Рисунок В.5 Комірка кристалічної решітки типу  $F$  в класичному (а) і міжвузловому (г) аспектах, а також взаємозв'язок між ними (б-в)

## Додаток Г.

Параметри матеріалів для розрахунку середньої довжини зв'язку та їх величини  
роботи виходу

Таблиця Г. 1. Параметри складних кристалічних матеріалів з максимальним  
ступенем окислення 1

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $m_M \cdot 10^{22}$ , г	Кількість електро- нейтральних одиниць, $n_{ib}$	Значення роботи виходу $W$ , eV	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
KI	$a = 0,7065$	—	3,123	2,757	1	2; 4	0,445	2,247
CsBr	$a = 0,4366$	—	4,44	3,534	1	2,9	0,437	2,29
CsCl	$a = 0,4123$	—	3,988	2,796	1	2,25	0,412	2,425
AgI	$a = 0,6496$	—	5,675	3,898	1	3; 4,92	0,409	2,444
KCl	$a = 0,6292$	—	1,984	1,238	1	3; 5	0,396	2,523
AgBr	$a = 0,5775$	—	6,473	3,118	1	3,7; 5,14	0,364	2,749
NaCl	$a = 0,5640$	—	2,165	0,97	1	4,2	0,355	2,814
AgCl	$a = 0,5461$	—	5,56	2,38	1	4; 5,28	0,344	2,907
Ag <sub>2</sub> F	$a = b = 0,2999$ ; $c = 0,5695$	$\gamma = 2\pi/3$	8,6	3,898	2	5,49; 5,54	0,281	3,559

Таблиця Г. 2. Параметри складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окислення 2

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 1022$ , г	Кількість електро-нейтральних одиниць, $nib$	Значення роботи виходу $W$ , eV	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
Cs <sub>2</sub> O	$a = b = 0,4256$ ; $c = 1,899$	$\beta = 2\pi/3$	4,65	4,68	2	0,7; 0,95; 0,99; 1,58; 1,87	0,368	2,721
BaO	$a = 0,5539$	—	5,72	2,546	1	0,95; 1; 1,1; 1,66; 2,4; 1,58; 1,76; 2,08; 4,32	0,349	2,866
SrO	$a = 0,516$	—	4,7	1,721	1	1,27; 1,35; 2,03; 2,12; 2,24; 2,58; 4,05	0,325	3,076
CaO	$a = 0,4799$	—	3,4	0,931	1	1,77; 1,8; 2,37; 2,53; 2,56; 2,82; 3,8	0,302	3,308
Cu <sub>2</sub> O	$a = 0,4270$	—	6	2,376	2	4,9; 5,15; 7,85	0,269	3,718
ZnO	$a = b = 0,325$ ; $c = 0,52$	$\beta = 2\pi/3$	5,606	1,352	1	4; 4,2; 4,57; 1,28	0,288	3,477
CuO	$a = 0,4684$ ; $b = 0,3425$ ; $c = 0,5129$	$\beta = 1,736$	6,4	1,321	1	4,35; 5,4; 1,8; 2; 6,95; 8,55	0,273	3,666
FeO	$a = 0,4311$	—	5,745	1,193	1	3,85; 6,11	0,272	3,682
MgO	$a = 0,42$	—	3,65	0,669	1	3,1; 3,3; 4,98; 2,73; 7,05	0,265	3,78
NiO	$a = 0,4177$	—	6,67	1,24	1	4,2; 4,3; 5,5; 8,9; 8,9	0,263	3,8
TiO	$a = 0,4162$	—	4,95	1,061	1	2,96; 3,1; 4,78	0,262	3,814
BeO	$a = b = 0,269$ ; $c = 0,437$	$\beta = 2\pi/3$	3,03	0,415	1	2,86; 3,8; 5,45; 7,75	0,239	4,18

Таблиця Г. 3. Параметри складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окислення 4

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Кількість електро-нейтральних одиниць, $nib$	Значення роботи виходу $W$ , eV	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
SiO <sub>2</sub>	$a = 0,988$ ; $b = 1,71$ ; $c = 1,63$	—	2,265	0,998	2	4,32; 5; 8	0,2803	3,567
ThO <sub>2</sub>	$a = 0,5604$	—	10	4,384	2	1,66; 2,55; 2,6; 2,66; 2,7; 2,8; 3,1; 4,08; 4,25; 4,5; 4,7; 6,32; 7,5; 10,2	0,28	3,569
ThO <sub>2</sub>	$a = 0,5898$ ; $b = 0,36$ ; $c = 0,6862$	—	10	4,384	2	2,66; 4,08; 4,25; 4,5; 7,5; 10,2	0,263	3,801
CeO <sub>2</sub>	$a = 0,5405$	—	7,215	2,858	2	2,3; 2,75; 3,21	0,2703	3,7
TiO <sub>2</sub>	$a = b = 0,3783$ ; $c = 0,2958$	$\beta = 2\pi/3$	3,84	1,326	2	3,42; 3,7	0,264	3,793
TiO <sub>2</sub>	$a = b = 0,3783$ ; $c = 0,2958$	—	4,17	1,326	2	6,2	0,252	3,969
TiO <sub>2</sub>	$a = b = 0,4594$ ; $c = 0,2958$	$\beta = 2\pi/3$	4,24	1,326	2	9,97	0,238	4,198
HfO <sub>2</sub>	$a = b = 0,3764$ ; $c = 0,5175$	—	9,68	3,495	2	2; 3,13; 3,6; 4,5	0,264	3,793
HfO <sub>2</sub>	$a = 0,5119$ ; $b = 0,517$ ; $c = 0,5297$	$\beta = 1,742$	10,01	3,495	2	4,5; 5,84; 6; 9,35	0,258	3,869
ZrO <sub>2</sub>	$a = 0,517$ ; $b = 0,526$ ; $c = 0,53$	$\beta = 1,399$	5,56	2,046	2	3,1; 3,9; 4,14; 5	0,261	3,833
ZrO <sub>2</sub>	$a = 0,507$	—	6,27	2,046	2	5,8; 6,6; 7,35; 9,3	0,254	3,945
WO <sub>2</sub>	$a = 0,5563$ ; $b = 0,4899$ ; $c = 0,5664$	$\beta = 2,102$	11,4	3,584	2	4,96	0,255	3,917
WO <sub>2</sub>	$a = 0,9716$ ; $b = 0,8438$ ; $c = 0,4756$	—	11,4	3,584	2	4,96	0,253	3,948

Продовження таблиці Г. 3.

SiC	$a = 0,436$	—	3,21	0,666	1	4,3; 4,4; 5; 7	0,275	3,641
TaC	$a = 0,4427$	—	14,6	3,204	1	3,05; 3,4; 3,8; 4,5	0,279	3,586
TiC	$a = 0,4328$	—	4,93	0,994	1	2,3; 2,6; 2,7	0,273	3,668
VC	$a = 0,4163$	—	5,77	1,045	1	3,85	0,262	3,813
WC	$a = b = 0,2906$ ; $c = 0,2837$	$\gamma = 2\pi/3$	15,6	3,252	1	3,6	0,275	3,639
ZrC	$a = 0,4698$	—	6,73	0,714	1	2,1; 3; 3,1; 3,4; 3,7; 3,8; 4	0,218	4,586

Таблиця Г. 4. Параметри складних кристалічних матеріалів з максимальним ступенем окислення 6

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Кількість електро-нейтральних одиниць, $nib$	Значення роботи виходу $W$ , eV	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,3937$ $c = 0,613$	$\beta = 2\pi/3$	6,51	5,41	4	2,5; 3,1; 3,8; 4,48; 4,95; 6,72	0,274	3,649
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,0391$	$\beta = 2\pi/3$	9	6,608	4	2,3; 3,26; 3,68; 3,86; 6,18	0,273	3,669
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,3864$ $c = 0,6173$	$\beta = 2\pi/3$	7,8	6,194	4	2,1; 2,28; 3,18; 3,36; 3,7; 4,4	0,2712	3,687
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,386$ $c = 0,613$	$\beta = 2\pi/3$	7,407	6,019	4	2,1; 2,2; 3,29; 5,25	0,27	3,698
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,386$ $c = 0,5597$	$\beta = 2\pi/3$	7,407	6,019	4	3,36	0,254	3,935
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,384$ $c = 0,613$	$\beta = 1,747$	7,91	6,075	4	2,1; 3,36	0,269	3,711
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,403$ $b = 0,3536$ $c = 0,8717$	$\beta = 2\pi/3$	7,91	6,075	4	2,1; 3,3; 5,3	0,261	3,834
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,384$ $c = 0,601$	$\beta = 2\pi/3$	7,24	5,587	4	2; 2,3; 3; 3,3; 3,7; 5,28	0,2677	3,735
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,378$ $c = 0,605$	$\beta = 2\pi/3$	8,64	6,352	4	2,4; 3; 3,33; 3,84; 4,8; 5,35	0,2655	3,766
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,0605$	—	5,01	3,75	4	2; 2,4; 3; 3,2; 3,87; 4,48; 5,6; 6,2	0,2651	3,772

## Продовження таблиці Г. 4.

$\text{Pm}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,3802$ $c = 0,5954$	$\beta = 2\pi/3$	7,62	5,613	4	3,33	0,265	3,772
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$a = 1,058$	—	8,41	6,274	4	2,3; 3,24; 3,68; 3,86; 5,12	0,2654	3,781
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	$a = 1,0491$	—	8,6	6,407	4	3,27	0,262	3,813
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	$a = 1,379$ $b = 0,3445$ $c = 0,849$	$\beta = 1,75$	8,6	6,407	4	3,27	0,255	3,925
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$a = 1,0435$	—	9,17	6,544	4	2,7; 3,3; 4,32; 5,35	0,261	3,833
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,3748$ $c = 0,579$	$\beta = 2\pi/3$	7,4	5,791	4	2,38; 2,8; 3,57; 4,48; 5,12; 5,7	0,2602	3,844
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,3725$ $c = 0,5831$	$\beta = 2\pi/3$	7,4	5,844	4	2,48; 2,6; 3,6; 4,16; 5,75	0,2597	3,85
$\text{In}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,5487$ $c = 1,451$	$\beta = 2\pi/3$	7,179	4,61	4	4,8	0,251	3,988
$\text{MoO}_3$	$a = 0,39$ $b = 1,38$ $c = 0,37$	—	4,69	2,39	4	4,25; 6,8	0,232	4,315
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$a = 0,9845$	—	3,864	2,29	4	3,8; 4; 6,45	0,246	4,063
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,4758$ $c = 1,2991$	$\beta = 2\pi/3$	3,97	1,693	4	2,86; 3,8; 4,4; 5,08; 7,75	0,22	4,551
$\text{B}_2\text{O}_3$	$a = 0,452$ $b = c = 0,464$	$\beta = 2,102$	2,55	1,156	4	7,75	0,219	4,568
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,391$ $c = 0,9502$	$\beta = 2\pi/3$	6,9	5,45	4	5,12	0,251	3,991
$\text{Co}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,4782$ $c = 1,296$	$\beta = 2\pi/3$	5,18	2,754	4	5,65	0,252	3,965
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,503$ $c = 1,373$	$\beta = 2\pi/3$	5,242	2,652	4	3,4; 3,8	0,232	4,305
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$a = b = 0,386$ $c = 0,6024$	$\beta = 2\pi/3$	6,9	5,477	4	4,48; 5,55; 5,9	0,269	3,72
$\text{WO}_3$	$a = b = 0,7298$ $c = 0,3899$	$\beta = 2\pi/3$	7,16	3,85	4	6,15	0,247	4,056



Таблиця Г. 5. Параметри перехідних металів групи d-1

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Значення роботи виходу $W$ , еВ	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
Sc	$a = b = 0,3309$ $c = 0,5273$	$\gamma = 2\pi/3$	2,985	0,747	3,5	0,292	3,42
Ti	$a = b = 0,29508$ $c = 0,46855$	$\gamma = 2\pi/3$	4,507	0,795	3; 4; 4,45	0,26	3,84
V	$a = 0,303$	—	6,11	0,846	3,8; 4,15; 4,44	0,24	4,158
Cr	$a = 0,291$	—	7,14	0,863	3,8; 4,58; 4,7	0,231	4,33
Mn	$a = 0,89125$	—	7,47	0,912	3,76; 3,83; 4,2	0,23	4,343
Fe	$a = 0,28665$	—	7,874	0,927	3,9; 4,31; 4,8	0,228	4,395
Co	$a = b = 0,25071$ $c = 0,40695$	$\gamma = 2\pi/3$	8,9	0,979	4,1; 4,41; 4,97	0,223	4,486
Ni	$a = 0,3524$	—	8,908	0,975	3,6; 4,5; 5,34	0,222	4,505
Cu	$a = 0,36149$	—	8,92	1,055	3,87; 4,4; 5,5	0,228	4,391
Zn	$a = b = 0,26649$ $c = 0,49468$	$\gamma = 2\pi/3$	7,14	1,086	3,08; 4,24; 4,65	0,248	4,036

Таблиця Г. 6. Параметри перехідних металів групи d-2

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Значення роботи виходу $W$ , еВ	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
Y	$a = b = 0,36474$ $c = 0,57306$	$\gamma = 2\pi/3$	4,472	1,476	2,99; 3,3; 3,54	0,321	3,117
Zr	$a = b = 0,3232$ $c = 0,5147$	$\gamma = 2\pi/3$	6,511	1,515	3,57; 3,9; 4,5	0,286	3,502
Nb	$a = 0,33004$	—	8,57	1,543	3,9; 3,99; 4,41	0,262	3,817
Mo	$a = 0,3147$	—	10,28	1,593	3,97; 4,3; 4,6	0,25	4,004
Tc	$a = b = 0,2735$ $c = 0,4388$	$\gamma = 2\pi/3$	11,5	1,626	4,4; 4,93	0,242	4,128
Ru	$a = b = 0,27059$ $c = 0,4282$	$\gamma = 2\pi/3$	12,37	1,678	4,52; 4,6; 5,1	0,239	4,192
Rh	$a = 0,38034$	—	12,45	1,709	4,52; 5,25; 4,75	0,24	4,174
Pd	$a = 0,38907$	—	12,023	1,767	3,4; 4,8; 5,55	0,245	4,08
Ag	$a = 0,40853$	—	10,49	1,791	3,56; 4,3; 4,97	0,257	3,886
Cd	$a = b = 0,29794$ $c = 0,56186$	$\gamma = 2\pi/3$	8,65	1,867	3,68; 4,1; 4,49	0,278	3,591

Таблиця Г. 7. Параметри перехідних металів групи d-3

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Значення роботи виходу $W$ , еВ	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
Hf	$a = b = 0,36474$ $c = 0,57306$	$\gamma = 2\pi/3$	13,31	2,964	3,2; 3,53; 5,09	0,282	3,55
Ta	$a = 0,33013$	—	16,65	3,005	3,6; 4,12; 4,8	0,262	3,816
W	$a = 0,31652$	—	19,25	3,053	4,2; 4,54; 5,8	0,251	3,981
Re	$a = b = 0,2761$ $c = 0,4456$	$\gamma = 2\pi/3$	21,02	3,092	4,15; 5; 5,46	0,245	4,081
Os	$a = b = 0,27344$ $c = 0,43173$	$\gamma = 2\pi/3$	22,61	3,159	4,55; 4,7; 5,95	0,241	4,151
Ir	$a = 0,3839$	—	22,65	3,192	4,57; 4,7; 5,5	0,242	4,135
Pt	$a = 0,39242$	—	21,09	3,239	3; 5,32; 9	0,247	4,045
Au	$a = 0,40782$	—	19,3	3,271	2; 4,3; 5,5	0,257	3,892
Hg	$a = 0,3005$	$\alpha = \beta = \gamma$ , $\alpha = 1,231$	14,19	3,331	4,46; 4,52; 4,57	0,286	3,499

Таблиця Г. 8. Параметри внутрішньо перехідних металів

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Значення роботи виходу $W$ , еВ	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
La	$a = b = 0,3772$ $c = 1,2144$	$\gamma = 2\pi/3$	6,146	2,307	2,5; 3,3; 3,5	0,334	2,99
Ce	$a = b = 0,362$ $c = 0,599$	$\gamma = 2\pi/3$	6,689	2,327	2,6; 2,7; 3,2	0,324	3,087
Pr	$a = b = 0,36725$ $c = 1,18354$	$\gamma = 2\pi/3$	6,64	2,34	2,67; 2,7; 2,8	0,326	3,07
Nd	$a = b = 0,3658$ $c = 1,1799$	$\gamma = 2\pi/3$	6,8	2,395	2,5; 3,2; 3,3	0,325	3,081
Pm	$a = b = 0,3621$ $c = 2,625$	$\gamma = 2\pi/3$	7,264	2,406	3,07	0,321	3,114
Sm	$a = b = 0,3692$ $c = 2,6207$	$\gamma = 2\pi/3$	7,353	2,497	2,52; 2,7; 3,2	0,325	3,076
Eu	$a = 0,4581$	—	5,244	2,523	2,5; 2,54; 2,78	0,364	2,75
Gd	$a = b = 0,3636$ $c = 0,57826$	$\gamma = 2\pi/3$	7,901	2,611	2,84; 3,1; 3,5	0,321	3,114

## Продовження таблиці Г. 8.

Tb	$a = b = 0,3601$ $c = 0,56936$	—	8,219	2,639	2,9; 3,1; 3,15	0,333	3,003
Dy	$a = b = 0,3593$ $c = 0,56537$	$\gamma = 2\pi/3$	8,551	2,698	3,09; 3,25	0,316	3,163
Ho	$a = b = 0,35773$ $c = 0,56158$	$\gamma = 2\pi/3$	8,795	2,739	3,09; 3,22	0,315	3,179
Er	$a = b = 0,35588$ $c = 0,55874$	$\gamma = 2\pi/3$	9,066	2,777	3,1; 3,25	0,313	3,196
Tm	$a = b = 0,35375$ $c = 0,55546$	$\gamma = 2\pi/3$	9,321	2,805	3,1; 3,15	0,311	3,215
Yb	$a = 0,54847$	—	6,57	2,873	2,54; 2,55; 2,65	0,346	2,894
Lu	$a = b = 0,35031$ $c = 0,55509$	$\gamma = 2\pi/3$	9,841	2,905	3,14; 3,3	0,309	3,237
Ac	$a = 0,567$	—	10,07	3,77	2,7	0,332	3,016
Th	$a = 0,50842$	—	11,724	3,853	2,94; 3,3; 3,8	0,32	3,122
Pa	$a = b = 0,3925$ $c = 0,3238$	—	15,37	3,836	3,3	0,292	3,423
U	$a = 0,28537$ $b = 0,58695$ $c = 0,49548$	—	19,05	3,953	3,19; 3,3; 4,32	0,275	3,639

Таблиця Г. 9. Параметри напівметалів і простих неметалевих матеріалів

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути між гранями кристалічної решітки, рад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Маса молекули $mM \cdot 10^{22}$ , г	Значення роботи виходу $W$ , еВ	Середня довжина зв'язку, $\bar{a}$ , нм	Обернена до середньої довжини зв'язку $1/\bar{a}$ , 1/нм
I	$a = 0,71802$ $b = 0,47102$ $c = 0,98103$	—	4,94	2,107	2,78	0,346	2,889
Te	$a = b = 0,44572$ $c = 0,5929$	$\gamma = 2\pi/3$	6,24	2,119	4,04; 4,73; 5	0,324	3,087
Sb	$a = b = 0,4307$ $c = 1,1273$	$\gamma = 2\pi/3$	6,697	2,022	4; 4,08; 4,6	0,311	3,212
Se	$a = 0,9054$ $b = 0,9083$ $c = 1,1601$	$\beta = 1,585$	4,819	1,311	4,6; 4,72; 5,9	0,301	3,323
Sn	$a = b = 0,58318$ $c = 0,31819$	—	7,31	1,971	3,42; 4,38; 4,64	0,3	3,331
Ge	$a = 0,56575$	—	5,323	1,206	4,76	0,283	3,535
As	$a = b = 0,37598$ $c = 1,05475$	$\gamma = 2\pi/3$	5,727	1,244	3,75; 4,72; 5,2	0,278	3,595

Продовження таблиці Г. 9.

Si	$a = 0,54309$	—	2,33	0,466	4; 4,5; 5	0,272	3,683
C	$a = b = 0,2464$ $c = 0,6711$	$\gamma = 2\pi/3$	2,267	0,199	3,88; 4,3; 4,7; 6,1	0,207	4,84
P	$a = 1,145$ $b = 0,5503$ $c = 1,1261$	$\alpha = 1,254$ $\beta = 1,577$ $\gamma = 1,249$	1,823	0,514	1,41	0,302	3,308

## Додаток Д.

## Параметри діоксиду кремнію та діелектриків-претендентів

Таблиця Д.1. Параметри кремнію, його окислу та діелектриків-претендентів  
для використання в МДН-структурах.

Формула матеріалу	Параметри кристалічної решітки, нм	Кути, які відмінні від $\pi/2$ , рад	$\bar{a}$ , нм	Практичне $N_{ss}$ , см <sup>-2</sup>	$\left  \frac{1}{\bar{a}^2} - \frac{1}{\bar{a}_{Si}^2} \right $ , см <sup>-2</sup>
Si	$a = 0,54309$	—	0,272	—	—
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,3725$ $c = 0,5831$	$\beta = 2\pi/3$	0,2597	$2,8 \cdot 10^{11}$	$1,264 \cdot 10^{14}$
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,386$ $c = 0,5597$	$\beta = 2\pi/3$	0,254	$8 \cdot 10^{11}$	$1,924 \cdot 10^{14}$
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,379$ $b = 0,3445$ $c = 0,849$	$\beta = 1,75$	0,255	$3 \cdot 10^{11}$	$1,845 \cdot 10^{14}$
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,0391$	$\beta = 2\pi/3$	0,273	$2,7 \cdot 10^{11}$	$1,257 \cdot 10^{14}$
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,3748$ $c = 0,579$	$\beta = 2\pi/3$	0,2602	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,212 \cdot 10^{14}$
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,0435$	—	0,261	$2,25 \cdot 10^{11}$	$1,132 \cdot 10^{14}$
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,058$	—	0,2654	$2,2 \cdot 10^{11}$	$7,321 \cdot 10^{13}$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = 1,0605$	—	0,2651	$2 \cdot 10^{11}$	$6,647 \cdot 10^{13}$
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,378$ $c = 0,605$	$\beta = 2\pi/3$	0,2655	$1,56 \cdot 10^{11}$	$6,242 \cdot 10^{13}$
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,384$ $c = 0,601$	$\beta = 2\pi/3$	0,2677	$1,5 \cdot 10^{11}$	$3,910 \cdot 10^{13}$
CeO <sub>2</sub>	$a = 0,5405$	—	0,2703	$9,3 \cdot 10^{10}$	$1,293 \cdot 10^{13}$
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,3864$ $c = 0,6173$	$\beta = 2\pi/3$	0,2712	$7 \cdot 10^{10}$	$3,094 \cdot 10^{13}$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a = b = 0,3937$ $c = 0,613$	$\beta = 2\pi/3$	0,274	$1,9 \cdot 10^{11}$	$2,434 \cdot 10^{13}$
SiO <sub>2</sub>	$a = b = 0,3748$ $c = 0,579$	$\beta = 2\pi/3$	0,2803	$3,26 \cdot 10^{11}$	$8,371 \cdot 10^{13}$

## Додаток Е.

## Параметри структур алюміній – діоксид церію – кремній

Таблиця Д.1. Параметрів досліджуваних МДН-структур отриманих методом окиснення металевого дзеркала.

п/н № структури	$V_{FB}$ , В	$C_{FB}$ , пФ	$D_{it}$ , $\text{eB}^{-1} \text{ см}^{-2}$
1	0,7	330	$2,5 \cdot 10^{11}$
2	0,5	332	$2,5 \cdot 10^{11}$
3	0,3	325	$3,2 \cdot 10^{11}$
4	0,7	320	$1,4 \cdot 10^{11}$
5	0,8	334	$2,7 \cdot 10^{11}$
6	0,7	326	$2,4 \cdot 10^{11}$
7	0,9	333	$2,5 \cdot 10^{11}$
8	0,9	335	$2,6 \cdot 10^{11}$
9	0,7	315	$2,5 \cdot 10^{11}$
10	0,7	345	$2,3 \cdot 10^{11}$