

06:07

## Конденсаторы с нелинейными характеристиками на основе стабилизированного диоксида циркония с встроенными наночастицами золота

© С.В. Тихов, О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, И.Н. Антонов,  
А.И. Бобров, А.П. Касаткин, М.Н. Коряжкина, М.Е. Шенина

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ,  
Нижний Новгород  
E-mail: mahavenok@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2013 г.

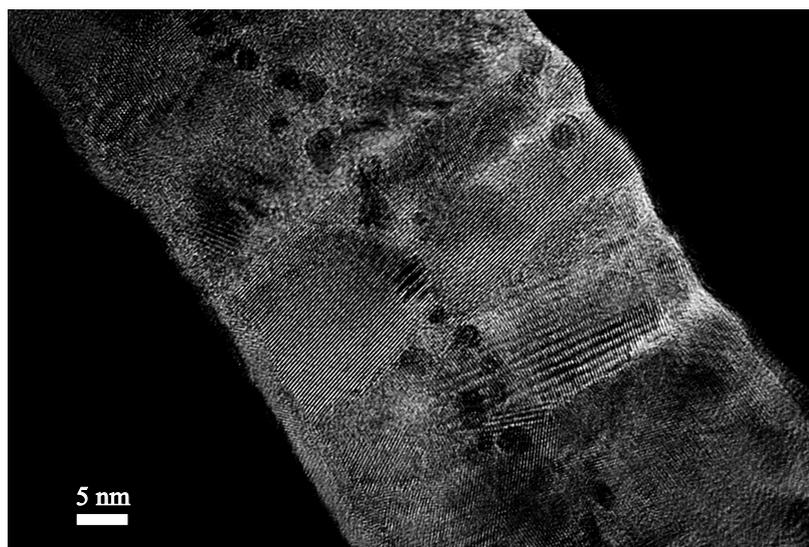
Показано, что конденсаторы на основе стабилизированного диоксида циркония с наночастицами золота проявляют нелинейные свойства: адмиттанс таких конденсаторов оказывается зависящим от амплитуды управляющего напряжения, частоты тестирующего сигнала и температуры. Нелинейность обусловлена явлениями захвата электронов ловушками, образованными в процессе формирования наночастиц. Установлена возможность определения параметров ловушек путем измерения адмиттанса конденсаторов.

Наноструктурирование диэлектрических слоев используется для управления характеристиками некоторых традиционных активных приборов и схем микроэлектроники [1], а также для элементов памяти на основе резистивного переключения [2,3]. Обычно количественный контроль наночастиц в диэлектрических слоях осуществляется с помощью оптической спектроскопии [4,5] или измерения характеристик кулоновской блокады туннелирования и резонансного туннелирования [6,7]. В данной работе показано, что конденсаторы на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ — англ.: Yttrium-Stabilized-Zirconia — стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония) с наночастицами золота ( $np$ -Au,  $np$  — англ.: nanoparticles — наночастицы) проявляют нелинейные характеристики. Адмиттанс таких конденсаторов оказывается зависящим от амплитуды управляющего напряжения, частоты тестирующего сигнала и температуры. Нелиней-

ность обусловлена явлениями захвата электронов ловушками, образованными в процессе формирования наночастиц. Показана возможность определения параметров ловушек путем измерения адмиттанса полученных конденсаторов.

Образцы имели конструкцию плоских пленочных структур металл–диэлектрик–металл Au/Zr/YSZ/TiN, полученных на подложке окисленного монокристалла кремния с помощью метода ВЧ-магнетронного распыления на установке MagSputt-3G-2. Базовый электрод из TiN имел толщину 25 nm и подслой Ti толщиной 25 nm для уменьшения сопротивления базовой обкладки. Слои YSZ (12 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) толщиной 40 nm получены при температуре подложки  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$ . Создавались два типа конденсаторов: с прослойкой *np*-Au в YSZ и без нее. В первом случае с помощью метода ВЧ-магнетронного распыления посередине слоев YSZ встраивалась металлическая прослойка Au с эффективной толщиной в 1 nm при температуре подложки  $T_{sub} = 200^\circ\text{C}$ , а далее для формирования *np*-Au вся структура отжигалась при температуре  $T_{an} = 450^\circ\text{C}$  в течение 2 min в атмосфере Ar. Конденсаторы без прослойки Au использовались как контрольные структуры. Слой Zr толщиной 5 nm осаждался на слой YSZ при температуре подложки  $T_{sub} = 200^\circ\text{C}$  для улучшения адгезии верхнего электрода, в качестве которого использовался слой Au толщиной 40 nm, осажденный при той же температуре подложки. Площадь полученных структур составляла  $S_s = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Структурные исследования конденсаторов с прослойкой Au в YSZ были выполнены с помощью метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР ПЭМ) на установке JEM-2100F. Для исследуемых структур измерялись зависимости от напряжения  $U$  малосигнальной емкости  $C(U)$  и проводимости  $G(U)$  в параллельной эквивалентной схеме замещения конденсатора [8] в интервале частот  $f = 10^3 - 10^6 \text{ Hz}$  и температур  $T = 300 - 500 \text{ K}$ . Измерения проводились в автоматическом режиме при тестирующем переменном напряжении 10 mV с частотой  $f$ , постоянном управляющем напряжении  $U$  и скорости развертки управляющего напряжения 0.077 V/s на анализаторе полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Напряжение на структурах соответствовало потенциалу верхнего электрода относительно потенциала подложки.

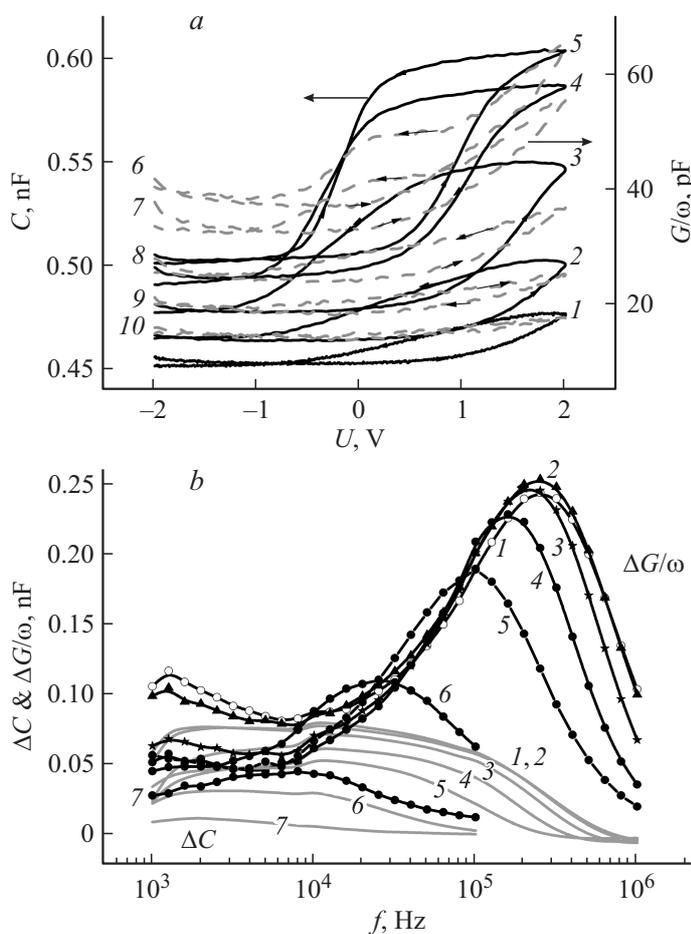
Структурные исследования образцов с прослойкой Au показали наличие в YSZ *np*-Au диаметром  $\sim 3 \text{ nm}$  на расстоянии  $\sim 6 \text{ nm}$  между



**Рис. 1.** Изображение поперечного сечения пленки YSZ с *np*-Au, полученное методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

их центрами (рис. 1). Это соответствует среднему значению поверхностной плотности *np*-Au  $\sim 2.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Слои YSZ в конденсаторах с прослойкой *np*-Au и без нее являлись поликристаллическими. Размер кристаллитов был  $\sim 40 \text{ nm}$  по толщине и  $\sim 20 \text{ nm}$  в латеральном направлении. Таким образом, поверхностная плотность кристаллитов составляла  $\sim 2.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Наличие *np*-Au привело к нелинейному поведению конденсаторов, которое оказалось возможным изучать методом измерения адмиттанса. На рис. 2, а показаны зависимости  $C$  и  $G/\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) от напряжения  $U$  конденсатора, содержащего *np*-Au, при разных температурах на частоте 1 kHz. Из рисунка видно, что наблюдаемые зависимости емкости и проводимости структуры от напряжения характерны для нелинейной емкости. Заметим, что для контрольной структуры без *np*-Au емкость и проводимость не зависели от напряжения. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структур с *np*-Au имели вид ступенек, анало-



**Рис. 2.** Зависимости  $C$  и  $G/\omega$  от напряжения для образца с  $p-p$ -Au на частоте 1 kHz (температура  $T$ , К: 1, 10 — 380; 2, 9 — 422; 3, 8 — 455; 4, 7 — 482; 5, 6 — 502 (a)). Частотные зависимости  $\Delta C$  и  $\Delta G/\omega$  для образца с  $p-p$ -Au (температура  $T$ , К: 1 — 495, 2 — 485, 3 — 450, 4 — 422, 5 — 392, 6 — 350, 7 — 315) (b).

гичный ВФХ структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) на высокой частоте. Однако их отличие заключается в росте отношения максимальной и минимальной емкостей с ростом температуры (кривые 1–8, рис. 2, *a*). Гистерезис  $CU$ -кривых также растет с ростом температуры и имеет аномальный характер, который проявляется в том, что приложенное положительное напряжение смещает  $CU$ -кривую по оси напряжений в сторону меньших значений. Так как зарядка происходит только при подаче положительного напряжения на верхний электрод, то такой характер зависимостей можно объяснить зарядкой создаваемых формированием  $np$ -Au ловушек электронами, поступающими из TiN. Действительно, если бы вместо электронов захватывались ионы, то рост емкости и проводимости наблюдался бы при обеих полярностях управляющего напряжения. Рост емкости и проводимости с увеличением температуры можно связать с активационным захватом электронов ловушками, который сопровождается преодолением кулоновского барьера. Так как  $C \gg G/\omega$ , то плотность ловушек можно оценить по площади гистерезиса ВФХ. Концентрация ловушек достигает насыщения при высоких температурах (480–502 К) и оказывается равной  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Эта величина лежит между полученными выше значениями поверхностной плотности кристаллитов ( $2.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) и  $np$ -Au ( $2.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Так как кристаллиты в образцах с наночастицами и без них существенно не отличались, то ловушки следует связывать с формированием  $np$ -Au. Тот факт, что значения концентраций ловушек и наночастиц являются близкими, позволяет считать, что ловушки связаны либо с самими наночастицами, либо с центрами, расположенными вблизи наночастиц.

С целью оценки других параметров электронных ловушек был выполнен анализ температурной и частотной зависимостей разности  $\Delta C = C(2 \text{ V}) - C(-2 \text{ V})$  между значениями емкости при наличии и отсутствии захвата электронов ловушками (при напряжениях 2 В и –2 В соответственно, см. рис. 2, *a*). Были проанализированы также подобные зависимости разности  $\Delta G/\omega$ . Соответствующие кривые приведены на рис. 2, *b*.

На кривых 1–7 (рис. 2, *b*) отчетливо видны области частотной дисперсии в виде ступенек для  $\Delta C$  и пиков для  $\Delta G/\omega$ , причем частота в пике совпадает с частотой в точке перегиба ступеньки. Такой вид зависимостей характерен как для установления поляризации в диэлектрике [9], так и в случае захвата ловушками в полупроводнике [10].

С ростом температуры область частотной дисперсии смещается в сторону более высоких частот, что свидетельствует об активационном характере процесса. В контрольном образце без *np*-Au наряду с отсутствием зависимостей  $C$  и  $G/\omega$  от напряжения в измеренном частотном интервале также не наблюдалось заметной частотной дисперсии этих величин. В связи с этим приведенные на рис. 2, *b* зависимости можно объяснить влиянием ловушек, образующихся при формировании *np*-Au. Известно, что перезарядка ловушек в приборных полупроводниковых структурах с нелинейной емкостью, как правило, увеличивает их общую емкость и проводимость [10,11]. Очевидно, в конденсаторах также могут наблюдаться подобные эффекты.

Теоретический анализ частотных зависимостей, представленных на рис. 2, *b*, так же как и в случае МДП-структур с ловушками [10], позволяет установить тип уровней ловушек (дискретный или непрерывный), найти время релаксации, сечение захвата, концентрацию ловушек и их энергетическое распределение. Ниже приведены некоторые оценки в предположении захвата электронов на дискретный уровень ловушки. Тогда время релаксации  $\tau$  можно определить по частоте  $f_m$ , соответствующей пику проводимости, следующим образом:

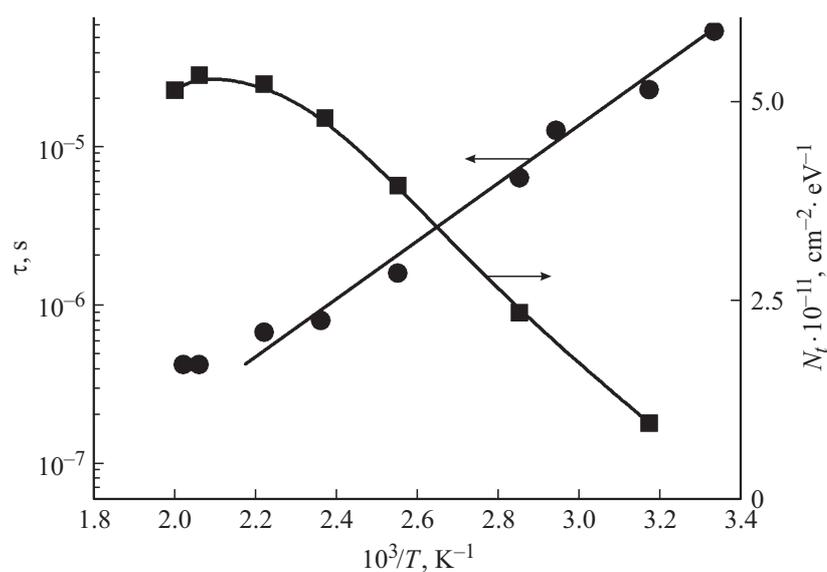
$$\tau = 1/2\pi f_m. \quad (1)$$

Плотность перезаряжающихся ловушек  $N_t$  можно найти по максимальному значению  $G_m/\omega$  с использованием следующего выражения:

$$N_t = 0.4G_m/q^2\omega S. \quad (2)$$

На рис. 3 показаны зависимости времени релаксации  $\tau$  и плотности ловушек  $N_t$ , определенные с помощью выражений (1), (2) и приведенных на рис. 2, *b* данных, от обратной температуры. Видно, что зависимость  $\tau$  спрямляется в координатах Аррениуса вплоть до значения  $10^3/T = 2.2$  ( $\sim 460$  К). Это дает возможность определить величину энергии активации процесса захвата ловушками [11]. Значение этой энергии составило  $\sim 0.35$  eV.

При температурах, больших 480 К (рис. 3), происходит насыщение  $\tau$  ( $4 \cdot 10^{-7}$  s) и плотности захваченного заряда. В этих условиях захваченный заряд определяет объемную концентрацию ловушек  $N_{t0} \approx 10^{18}$  cm $^{-3}$  в предположении локализации ловушек в слое толщиной 3 nm. Поэтому можно оценить сечение захвата электронов  $S_n$



**Рис. 3.** Зависимости времени релаксации  $\tau$  и плотности ловушек  $N_t$  от  $10^3/T$  для образца с *pr*-Au.

ловушками по формуле

$$S_n = 1/\tau u N_{t0}, \quad (3)$$

где  $u$  — средняя тепловая скорость электронов в твердом теле.

Такая оценка привела к значению  $S_n \approx 3.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ , характерному для центров с низким значением кулоновского барьера [11].

Таким образом, полученные результаты показывают, что элементы с нелинейной емкостью могут быть изготовлены путем наноструктурирования диэлектриков в пассивных элементах цепей — конденсаторах. Показано, что для контроля таких элементов с нелинейной емкостью могут быть применены методы измерения адмиттанса. Обнаруженные особенности поведения наноструктурированного диэлектрика — стабилизированного диоксида циркония с *pr*-Au, требуют дальнейшего развития теории и физики этих новых структур.

**Список литературы**

- [1] *Ray S.K., Maikap S., Banerjee W., Das S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46 (153001). P. 1–31.
- [2] *Hu Q., Jung S.M., Lee H.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44(085403). P. 1–6.
- [3] *Guan W., Long S., Jia R., Liua M.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91(062111). P. 1–3.
- [4] *Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H.* // Topics Appl. Phys. 2010. V. 116. P. 287–316.
- [5] *Горшков О.Н., Павлов Д.А., Трушин В.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 60–65.
- [6] *Antonov D.A., Gorshkov O.N., Kasatkin A.P., Maximov G.A., Saveliev D.A., Filatov D.O.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2004. V. 1/2. P. 139–144.
- [7] *Антонов Д.А., Вугальтер Г.А., Горшков О.Н., Касаткин А.П., Филатов Д.О., Шенина М.Е.* // Вестник ННГУ. 2007. Т. 3. С. 55–60.
- [8] *Эпштейн С.Л.* Измерение характеристик конденсаторов. М.; Л.: Энергия, 1965. 235 с.
- [9] *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высш. школа, 1977. 448 с.
- [10] *Овсюк В.Н.* Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. 252 с.
- [11] *Берман Л.С., Лебедев А.А.* Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 173 с.