

06:07

## Диэлектрические свойства наночастиц $\text{HfO}_2$ , полученных лазерной абляцией

© М.А. Пугачевский<sup>1,2</sup>, В.И. Панфилов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт материаловедения ДВО РАН, Хабаровск<sup>2</sup> Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

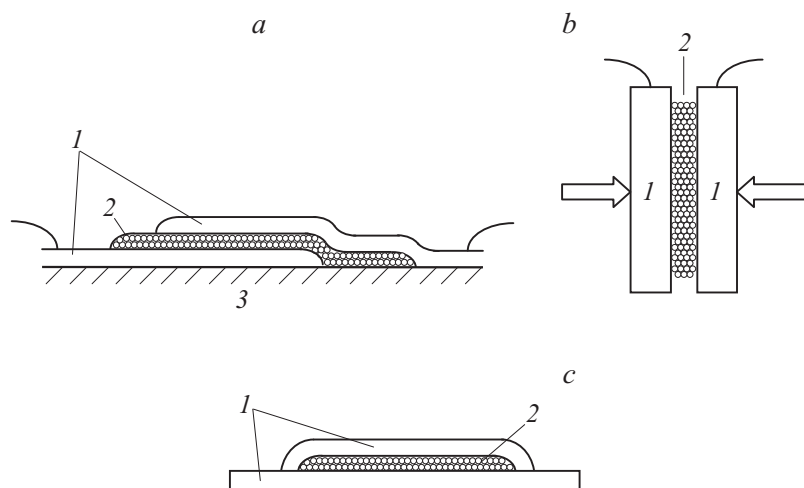
E-mail: pmaximal@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 июля 2014 г.

Методом импеданс-спектроскопии в диапазоне частот от 50 до  $10^5$  Hz определены диэлектрические свойства наночастиц  $\text{HfO}_2$ , аблированных импульсным лазерным излучением. Показано, что на диэлектрическую проницаемость влияет степень пористости слоя аблированных частиц. При уменьшении пористости действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  компоненты диэлектрической проницаемости увеличиваются. На основе анализа в рамках приближения эффективной среды Бруггемана определена статическая диэлектрическая проницаемость полученных наночастиц  $\text{HfO}_2$   $\epsilon' = 24 \pm 2$ .

В настоящее время большой интерес исследователей вызывает изучение свойств диоксида гафния, что связано с перспективой его использования в качестве подзатворного диэлектрика в МОП (металл–оксид–полупроводник) структурах [1,2]. По сравнению с традиционно используемым в этом качестве оксидом кремния  $\text{HfO}_2$  имеет более высокую диэлектрическую проницаемость (20–28), относительно малые токи утечки, широкую запрещенную зону (5.5–6.3 eV), хорошую термическую стабильность [3,4].

Чистый  $\text{HfO}_2$  является полиморфным материалом, что может ограничивать его применение в высокотемпературных приложениях из-за зависимости коэффициента линейного расширения от температуры. Это приводит к необходимости стабилизации высокотемпературных фаз  $\text{HfO}_2$  в нормальных условиях [5]. Однако в ряде случаев использование стабилизирующих примесных добавок, в свою очередь, ухудшает диэлектрические свойства материала, поскольку приводит к возникновению ионной проводимости [6].



**Рис. 1.** Схематическое изображение подготовленных образцов: *a*) типа А — трехслойная структура металл–оксид–металл; *b*) типа В — структура плоского конденсатора с алюминиевыми пластинами; *c*) типа С — образцы для определения пористости слоя аблированных наночастиц  $\text{HfO}_2$ . 1 — металл, 2 — диэлектрический слой аблированных наночастиц  $\text{HfO}_2$ , 3 — стеклянная подложка.

В работах [7–9] было показано, что методом лазерной абляции можно получить наночастицы диоксида гафния, устойчивые к фазовым трансформациям за счет формирования в поверхностных слоях наночастиц стабилизирующих дефектов [10,11]. Целью работы является изучение диэлектрических свойств наночастиц  $\text{HfO}_2$ , аблированных импульсным лазерным излучением.

Для проведения экспериментов подготавливали образцы различных типов — А, В и С.

Образцы типа А готовили на стеклянной подложке, формируя трехслойную структуру металл–оксид–металл (рис. 1, *a*). Металлические слои с помощью специально изготовленных масок наносили на подложку методом термического испарения меди в вакуумном посту. Площадь перекрытия (площадь трехслойной структуры) при этом составляла  $4.5 \times 4.5 \text{ mm}^2$ . Промежуточный слой  $\text{HfO}_2$  напыляли

методом лазерной абляции на воздухе с помощью лазерного комплекса КВАНТ-15. Интенсивность лазерного излучения составляла  $10^{10}$  W/m<sup>2</sup>, длительность импульсов — 4 ns. Согласно исследованиям методом электронной микроскопии [6], нанесенный в этом режиме слой HfO<sub>2</sub> состоит из наночастиц сферической формы размером от 10 до 100 nm. Толщина слоя в зависимости от времени напыления составляла от 5 до 20 μm.

В образцах типа В металлическими электродами служили алюминиевые пластины размером 7 × 7 mm, отполированные и промытые в растворе гидроксида натрия для удаления оксидной пленки. Между пластинами равномерно наносили слой аблированных наночастиц HfO<sub>2</sub> исходной толщиной от 20 до 100 μm (рис. 1, b). Полученная структура электрически изолированно помещалась в тиски для того, чтобы была возможность изменять расстояние между металлическими пластинами путем прессования оксидного слоя, тем самым уменьшая его пористость. При прессовании в тисках с силой зажима до 850 N толщина слоя уменьшалась до 50%. Погрешность в определении толщины диэлектрического слоя составляла ±5 μm.

Образцы типа С использовали для определения пористости аблированных слоев методом гидростатического взвешивания на весах Vibra NT 84RCE с опцией НТДК. Образец для измерений подготавливали на тонкой медной фольге толщиной 70 μm, на которую наносили слой аблированных наночастиц HfO<sub>2</sub> толщиной 50 μm. Затем аблированный слой, в свою очередь, полностью покрывали медным слоем толщиной 10 μm методом термического испарения в вакуумном посту (рис. 1, c). Измерения и последующие расчеты показали, что исходная пористость слоя аблированных наночастиц достигает  $60 \pm 5\%$ . В расчетах плотность наночастиц HfO<sub>2</sub> принимали 9.34 g/cm<sup>3</sup>. При уменьшении за счет прессования толщины слоя на 50%, согласно оценкам, пористость слоя снижалась до  $20 \pm 5\%$ .

Для удаления водяного конденсата в слое аблированных наночастиц HfO<sub>2</sub> все подготовленные образцы отжигали в вакуумной печи при температуре 400°C и давлении  $10^{-5}$  Torr.

Диэлектрические свойства образцов исследовали с помощью импедансметра Z-2000 (Elins) в диапазоне частот  $f$  от 50 до  $10^5$  Hz, а также с помощью LCR-метра BR-2822. Импеданс-спектры записывались при напряжении 100 mV.

Из экспериментальных данных определялся частотный спектр диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , где  $\varepsilon'$  — действительная компонента диэлектрической проницаемости, определяющая емкостные свойства системы;  $\varepsilon''$  — мнимая компонента диэлектрической проницаемости, определяющая токи утечки в системе.

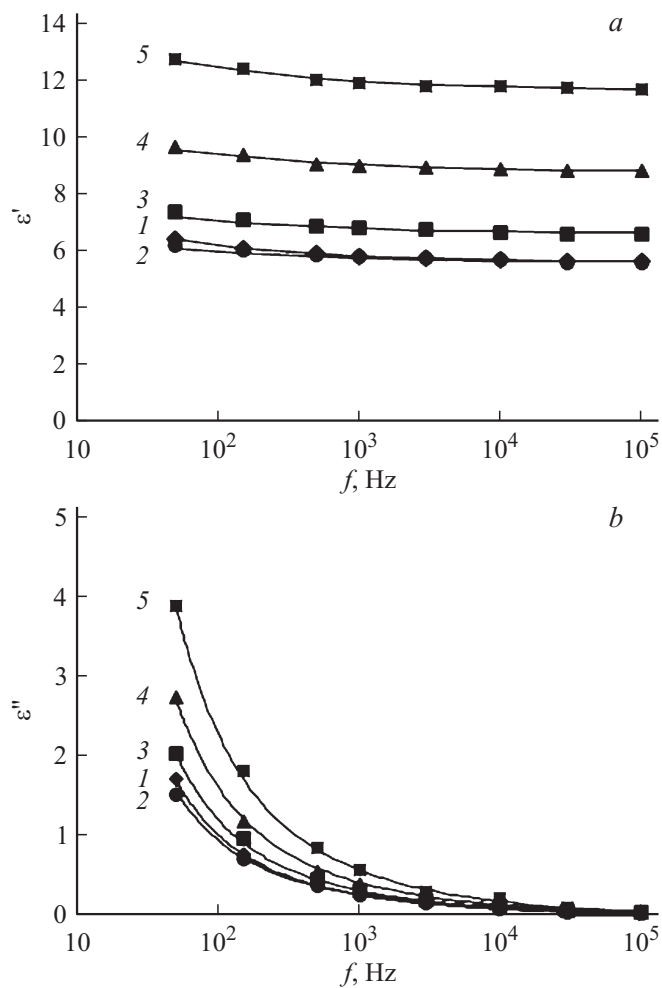
На рис. 2 показаны зависимости диэлектрической проницаемости образцов типа А и В от частоты. Кривая 1 соответствует образцу типа А с толщиной диэлектрического слоя  $10\ \mu\text{m}$  и пористостью  $60 \pm 5\%$ ; кривая 2 — образцу типа В, непрессованному, с исходной толщиной диэлектрического слоя  $30\ \mu\text{m}$ ; кривая 3 — тот же образец типа В, прессованный, с толщиной слоя  $25\ \mu\text{m}$ ; кривая 4 — прессованный, с толщиной  $20\ \mu\text{m}$ ; кривая 5 — прессованный, с толщиной  $15\ \mu\text{m}$ . Как показали эксперименты, с повышением частоты происходит снижение емкости, что в первую очередь связано с уменьшением диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$ . На рис. 2, а показана частотная зависимость  $\varepsilon'$ , определенная как  $\varepsilon' = C(f)/C_0$ , где  $C_0$  — геометрическая емкость образца без диэлектрического слоя. Для образца 1 (кривая 1)  $C_0 = 17\ \text{pF}$ ; 2 —  $15\ \text{pF}$ ; 3 —  $18\ \text{pF}$ ; 4 —  $23\ \text{pF}$ ; 5 —  $30\ \text{pF}$ . Экспериментальные данные аппроксимировались с применением полуэмпирической функции [12]:

$$C(f) = C_\infty + \frac{C^*}{1 + (Af)^\beta}, \quad (1)$$

где  $C_\infty$  — емкость системы при  $f \rightarrow \infty$ ; соответственно при  $f \rightarrow 0$   $C(0) = C_\infty + C^*$  — статическая емкость системы. Параметры  $A$  и  $\beta$  при всех толщинах диэлектрического слоя были равны  $0.1\ \text{s}$  и  $0.5$  соответственно. Величины  $C_\infty$  и  $C^*$  для образца 1 составляли соответственно  $94$  и  $27\ \text{pF}$ ; 2 —  $84$  и  $24\ \text{pF}$ ; 3 —  $119$  и  $34\ \text{pF}$ ; 4 —  $198$  и  $55\ \text{pF}$ ; 5 —  $350$  и  $100\ \text{pF}$ .

Из рисунка видно также, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'$  для слоя аблированных наночастиц диоксида гафния принимает низкие значения, что может быть связано с высокой пористостью образца. Это подтверждается повышением  $\varepsilon'$  при прессовании оксидного слоя (кривые 3, 4, 5), в процессе которого уменьшается толщина диэлектрического слоя и пропорционально ей снижается пористость слоя аблированных наночастиц  $\text{HfO}_2$ .

Для вычисления диэлектрической проницаемости самих частиц была использована модель ЕМА (effective medium approximation) Бруггемана в приближении эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$



**Рис. 2.** Зависимость действительной (*a*) и мнимой (*b*) компоненты диэлектрической проницаемости слоя наночастиц  $\text{HfO}_2$  от частоты. 1 — образец типа А, пористость диэлектрического слоя  $60 \pm 5\%$ ; 2 — образец типа В, пористость диэлектрического слоя —  $60 \pm 5\%$ ; 3 — образец типа В при пористости  $52 \pm 5\%$ ; 4 — при  $40 \pm 5\%$ ; 5 — при  $20 \pm 5\%$ . Сплошные линии — аппроксимирующие кривые.

неоднородной среды [13], состоящей из сферических наночастиц  $\text{HfO}_2$  с усредненной проницаемостью  $\varepsilon'_1 = \varepsilon'_{\text{HfO}_2}$ , внутри воздушной или вакуумной среды  $\varepsilon'_2 = 1$ , в следующем виде:

$$v_1 \frac{(\varepsilon'_1 - \varepsilon')}{(\varepsilon'_1 + 2\varepsilon')} + v_2 \frac{(\varepsilon'_2 - \varepsilon')}{(\varepsilon'_2 + 2\varepsilon')} = 0, \quad v_1 + v_2 = 1, \quad (2)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — коэффициенты объемного заполнения слоя наночастицами гафния и воздушными порами соответственно.

Расчеты показали, что соотношения (2) при различных значениях пористости слоя аблированных наночастиц  $\text{HfO}_2$  выполняются при статической  $\varepsilon'_{\text{HfO}_2} = 24 \pm 2$ . Это значение совпадает с литературными данными для диоксида гафния [3].

Мнимая компонента диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  может быть оценена из удельной проводимости  $\sigma$  слоя аблированных наночастиц по известному соотношению

$$\sigma(f) - \sigma(0) = \varepsilon_0 \varepsilon''(f) 2\pi f, \quad (3)$$

где  $\sigma(0)$  — проводимость диэлектрического слоя для постоянного тока, определенная из эксперимента для образца 1 —  $6.1 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 2 —  $5.5 \cdot 10^{-10}$ ; 3 —  $7.3 \cdot 10^{-10}$ ; 4 —  $9.8 \cdot 10^{-10}$ ; 5 —  $1.42 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$  — электрическая постоянная.

На рис. 2, *b* представлена вычисленная по соотношению (3) диэлектрическая составляющая  $\varepsilon''$  как функция частоты. Как видно, с повышением частоты  $\varepsilon''$  уменьшается. С другой стороны, уменьшение пористости диэлектрического слоя за счет прессования приводит к увеличению диэлектрических потерь за счет токов проводимости. Причиной возникновения проводящих токов в слое аблированных наночастиц  $\text{HfO}_2$  может являться остаточная влажность, а также наличие кислородных вакансий в поверхностных слоях наночастиц [14].

Для аппроксимации диэлектрической функции рассматривали полуэмпирическое соотношение Коул–Коула с учетом токов проводимости, связанных со свободными носителями заряда [15]:

$$\varepsilon(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f \tau)^{1-h}} + \frac{i\sigma(0)}{\varepsilon_0 2\pi f}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon(0)$  — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости, определенные из эксперимента, соответственно для образца 1 — 5.6 и 7.2; 2 — 5.6 и 7.2; 3 — 6.6 и 8.5; 4 — 8.8 и 11.3; 5 — 11.7 и 15.0. Параметры  $\tau$  и  $h$  в функции (4) для всех образцов были равны соответственно  $1.6 \cdot 10^{-2}$  s и 0.5. Из данных значений видно, что параметры  $\tau$  и  $h$  связаны с параметрами  $A$  и  $\beta$  аппроксимирующей функции (1) следующими соотношениями:  $\tau = A/2\pi$  и  $h = 1 - \beta$ .

Таким образом, в данной работе были исследованы спектры диэлектрической проницаемости слоя аблированных наночастиц. Показано, что действительная компонента  $\epsilon'$  диэлектрической проницаемости изменяется в пределах 5.6–6.4, а мнимая  $\epsilon''$  — в пределах 0.04–1.72 при увеличении частоты от 50 до  $10^5$  Hz. Низкие значения  $\epsilon'$  по сравнению с данными для объемного  $\text{HfO}_2$  объясняются высокой пористостью (до  $60 \pm 5\%$ ) слоя аблированных наночастиц в исследуемых образцах [16]. При уменьшении за счет прессования пористости слоя до  $20 \pm 5\%$  значения  $\epsilon'$  увеличиваются до 11.7–12.7, в то время как  $\epsilon''$  увеличивается до  $3.88 \pm 0.01$ . В рамках приближения эффективной среды Бруггемана определена статическая диэлектрическая проницаемость аблированных наночастиц  $\text{HfO}_2 \epsilon' = 24 \pm 2$ .

Работа выполнена при поддержке Президиума ДВО РАН (грант № 14-III-B-02-036).

## Список литературы

- [1] Wong H., Iwai H. // *Microelectronic Engineering*. 2006. V. 83. P. 1867–1904.
- [2] Dkhissi A., Esteve A., Mastail C., Olivier S., Mazaleyrat G., Jeloica L., Rouhani M.D. // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4. N 11. P. 1915–1927.
- [3] Wang J., Li H.P., Stevens R. // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. P. 5397–5430.
- [4] Hausmann D.M., Kim E., Becker J., Gordon R.G. // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. N 10. P. 4350–4358.
- [5] Wang T., Ekerdt J.G. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 3096–3101.
- [6] Noor-A-Alam M., Abhilash K., Ramana C.V. // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. P. 6631–6635.
- [7] Пугачевский М.А., Панфилов В.И. // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 6. С. 631–634.
- [8] Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П. // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. В. 2. С. 98–102.
- [9] Пугачевский М.А. // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. В. 7. С. 56–63.

- [10] Пугачевский М.А., Панфилов В.И. // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 4. С. 586–589.
- [11] Пугачевский М.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79. № 5. С. 838–841.
- [12] Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Иценко А.А., Миронов Р.А., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. // ФТП. 2011. Т. 45. В. 8. С. 1068–1078.
- [13] Bruggeman D.A.G. // Annalen der Physik. Leipzig. 1935. V. 416. I. 7. P. 636–664.
- [14] Bertaud T., Sowinska M., Walczyk D., Walczyk Ch., Kubotsch S., Wenger Ch., Schroeder T. // Materials Science and Engineering. 2012. V. 41. P. 1208–12021.
- [15] Zhao Ch., Zhao C.Zh., Werner M., Taylor S., Chalker P. // Nanoscale Research Letters. 2013. V. 8. P. 456–467.
- [16] Blanchin M.-G., Canut B., Lambert Y., Teodorescu V.S., Barau A., Zaharescu M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. V. 47. P. 165–172.