

ПОЛУЧЕНИЕ ТУННЕЛЬНЫХ СЕНСОРНЫХ МДМ-НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЗЭ

Колешко В. М., Гулай А. В., Гулай В. А.

The vacuum deposition process and electrophysical parameters of super-thin films of rare earth elements (REE) oxides at reactive magnetron dispersion of metallic targets in the mixture of argon and oxygen were investigated. It is established that in the optimum technological regime (voltage discharge 400–440 V, underlayer temperature 573–598 K) the oxides of yttrium and holmium film's growth rate is correspondingly 3,5 and 2,8 nm/min, their specific resistance is more than 10^{13} Ohm/cm, the significance of insulator permeability is within 10,4–16,8 limits. The test module topology and metal–insulator–metal (MIM) contacts of $(0,2–10) \cdot 10^{-3}$ mm² square formation process were worked out to investigate the electric characteristic of tunneling MIM nanostructures on the REE oxides. The worked out test module resulted in obtaining of MIM nanostructure of Al–(REE)₂O₃–Al type for sensor Microsystem on the basis of super-thin films of yttrium and holmium oxides. Non-linear character of the MIM nanostructures' dependences from the quantity of the voltage applied, stipulated by the tunneling mechanism of the insulator layers' conductivity, was investigated. It is established that at the yttrium oxide's film's thickness 5; 16 nm and MIM-contact's square $(1; 2) \cdot 10^{-3}$ mm² voltage raise in the limits from 0,04 to 1,2–1,5 V results in the raise of a volt-ampere characteristic's slope from $(1,5–2,5) \cdot 10^{-8}$ to $(19–22) \cdot 10^{-8}$ A/V. At the increase of electric voltage, resistance of the MIM nanostructures formed decreases in 1,9–4,0 times after some increasing.

Одним из перспективных направлений развития технологии сенсорных микросистем является использование туннельного эффекта в многослойных наноструктурах типа металл-диэлектрик-металл (МДМ) как основного механизма функционирования наносенсоров. В связи с этим актуальны разработка и исследование процессов получения туннельнотонких диэлектрических пленок, а также изучение электрофизических свойств формируемых на их основе наноструктур. Выбор оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве диэлектрических слоев туннельных МДМ-наноструктур обусловлен их впечатляющими достоинствами, которые позволяют поставить данные тонкие пленки в ряд перспективных материалов для создания сенсорных микросистем. Тонкие пленки оксидов РЗЭ обладают относительно большой удельной емкостью, незначительным температурным коэффициентом емкости, низкими диэлектрическими потерями, высокой термической и химической стойкостью [1]. В частности, диэлектрическая проницаемость тонкопленочных оксидов РЗЭ лежит в диапазоне от 7–12 (Er₂O₃), 8–12 (Gd₂O₃) до 15–17 (Eu₂O₃), 17–20 (Ce₂O₃). Тангенс угла диэлектрических потерь этих материалов находится в пределах 0,7 (Y₂O₃)–2,0 (Eu₂O₃, Yb₂O₃), а напряженность электрического поля пробоя достигает значения $3 \cdot 10^6$ В/см (Y₂O₃, Nd₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃).

Следует отметить также существенную особенность редкоземельных элементов, обуславливающую особые свойства тонких пленок оксидов РЗЭ. Атомы редкоземельных элементов имеют сечения поглощения, сечения когерентного рассеяния и сечения рассеяния нейтронов на связанных атомах значительно большие, чем элементы, входящие в состав традиционно используемых в сенсорной технике тонкопленочных материалов [2]. Например, сечения поглощения атомов РЗЭ равны: 1100 барн — для Dy, 4600 барн — для Eu, 5500 барн — для Sm. Наибольшее сечение поглощения имеют атомы гадолиния — 46000 барн, что превышает значение данного параметра для атомов кремния в $3,5 \cdot 10^5$ раз, алюминия — в $2,0 \cdot 10^5$ раз, германия — в $2,0 \cdot 10^4$ раз, бора — в 59,8 раз, фосфора — в $2,4 \cdot 10^5$ раз, азота — в $2,4 \cdot 10^4$ раз. Вышеуказанные свойства редкоземельных элементов и оксидов РЗЭ делают особо привлекательным применение тонкопленочных материалов на их основе в технологии сенсорных МДМ-наноструктур для контроля различных физических параметров.

Реактивное магнетронное распыление мишеней РЗЭ для получения тонких диэлектрических пленок

Для получения сверхтонких пленок оксидов РЗЭ разработан метод реактивного магнетронного распыления металлических мишеней на постоянном токе в среде аргона и кислорода [3]. Мишени из иттрия и гольмия диаметром 95 и толщиной 10 мм получали из слитков металлов марки ИтМ-1 и ГоМ-1. В качестве подложек тестовых структур использовали кремниевые пластины *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см, ориентированные по плоскости (100). Для определения оптимального режима получения туннельнотонких пленок оксидов РЗЭ изучались вольт-амперные характеристики магнетронного разряда в процессе распыления мишеней (рис. 1). При подаче в реакционную камеру только активного газа — кислорода процесс нестабилен и сопровождается возникновением электрических дуговых разрядов на мишени, что приводит к формированию на ее поверхности слоя окисла; скорость осаждения пленок в данном случае составляет порядка 1 нм/мин. При подаче в реакционную камеру только инертного газа (аргона), разряд горит стабильно, ток разряда плавно возрастает с увеличением напряжения. Добавление к аргону кислорода существенно изменяет вид вольт-амперной характеристики: в области низких напряжений имеется участок характеристики с отрицательным динамическим сопротивлением.

В случае низких напряжений ($U = 360\text{--}460$ В) ток разряда в чистом аргоне ниже, чем при добавлении кислорода, а с увеличением $U > 460$ В ток разряда в аргоне становится больше, чем в смеси газов. Это можно объяснить тем, что при низких напряжениях ($U \sim 360$ В) разряд горит в условиях, когда мишень покрыта пленкой диэлектрика. Так как коэффициент вторичной электронной эмиссии из диэлектрика выше, чем из чистой металлической мишени, то ток разряда при использовании смеси газов выше, чем при горении разряда в аргоне. При увеличении напряжения ($U > 360$ В) происходит постепенная очистка поверхности мишени от пленки оксида РЗЭ, что приводит к снижению тока вторичных электронов и общего тока разряда. При $U > 460$ В (давление кислорода $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па), когда мишень практически свободна от пленки окисла, ток разряда с увеличением напряжения сначала уменьшается, достигая минимальной величины, а затем начинает возрастать.

При $U \sim 360$ В скорость роста пленки имеет относительно невысокое значение из-за низкого коэффициента распыления оксида РЗЭ с мишени. При высоких напряжениях ($U > 460$ В), когда поверхность мишени, в основном, свободна от оксида, скорость распыления достаточно велика, но в этом случае мало парциальное давление кислорода в реакционной камере, и структура пленок не соответствует стехиометрии оксида РЗЭ. Поэтому для получения пленок оксидов РЗЭ выбирался участок вольт-амперной характеристики $400 \text{ В} < U < 440 \text{ В}$, то есть устанавливались напряжения, при которых мишень только частично покрыта оксидом, а давление кислорода достаточно для получения стехиометрического состава тонких пленок. Из семейства данных характеристик реактивного магнетронного разряда для практического использования наиболее удобна кривая с почти горизонтальным участком в указанной области напряжений. На основании анализа вольт-амперных характеристик были выбраны следующие давления рабочих газов: аргона — $12,5 \cdot 10^{-1}$ Па, кислорода — $8 \cdot 10^{-3}$ Па.

Следует отметить, что по мере распыления материала происходит изменение вольт-амперных характеристик магнетронного разряда, то есть они зависят не только от материала мишени, но и от ее формы. Причем увеличение глубины зоны эрозии в плоской мишени в процессе ее распыления приводит к сдвигу вольт-амперных характеристик в область меньших рабочих напряжений, по-видимому, вследствие улучшения условий локализации плазмы магнетронного разряда. В этом случае определяющим является не только

геометрический фактор, но и смещение зоны разряда в область более сильного поля по мере уменьшения толщины мишени в зоне эрозии.

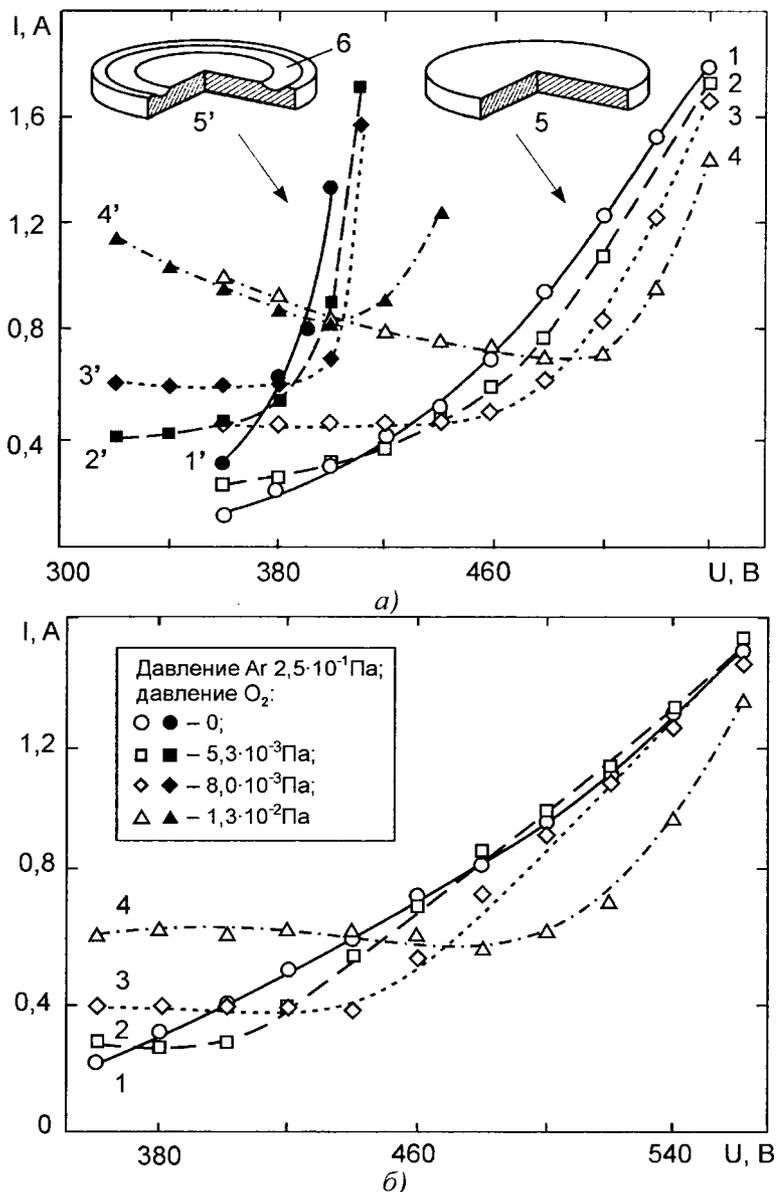


Рис. 1. Зависимость тока I магнетронного разряда от напряжения U : а — мишень иттрия; б — мишень гольмия; 1-4 — до распыления мишени; 1'-4' — после распыления; 1, 1' — чистый аргон; 2, 2' — давление кислорода $5,3 \cdot 10^{-3}$ Па; 3, 3' — $8,0 \cdot 10^{-3}$ Па; 4, 4' — $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 5, 5' — мишень до и после распыления; 6 — зона эрозии.

Электрофизические свойства тонких пленок оксидов РЗЭ для туннельных МДМ-наноструктур

Важными факторами, определяющими электрофизические свойства получаемых тонких пленок оксидов РЗЭ, являются напряжение разряда и температура подложки. В связи с этим исследовали скорость осаждения пленок, их удельное сопротивление и показатель преломления в зависимости от данных технологических параметров (рис. 2) [3]. Толщина и коэффициент преломления пленок измерялись методом лазерной эллипсометрии с точностью соответственно $\pm 0,5$ нм и $\pm 0,005$; удельное сопротивление пленок контролировалось с помощью тераомметра.

Увеличение температуры подложки от 323 до 673 К способствует получению пленок с более высоким удельным сопротивлением, что объясняется повышением эффективности доокисления осаждаемого слоя. Кроме того, увеличение удельного сопротивления в данном случае является результатом снижения числа электронов в объеме диэлектрика в процессе заполнения кислородом свободных вакансий. Максимальная величина удельного сопротивления достигается при температурах 573–598 К как для иттрия, так и для гольмия. Некоторое уменьшение скорости осаждения при увеличении температуры подложки можно объяснить увеличением плотности пленок за счет повышения подвижности поступающих из области разряда продуктов распыления, а также доокислением образующейся оксидной пленки.

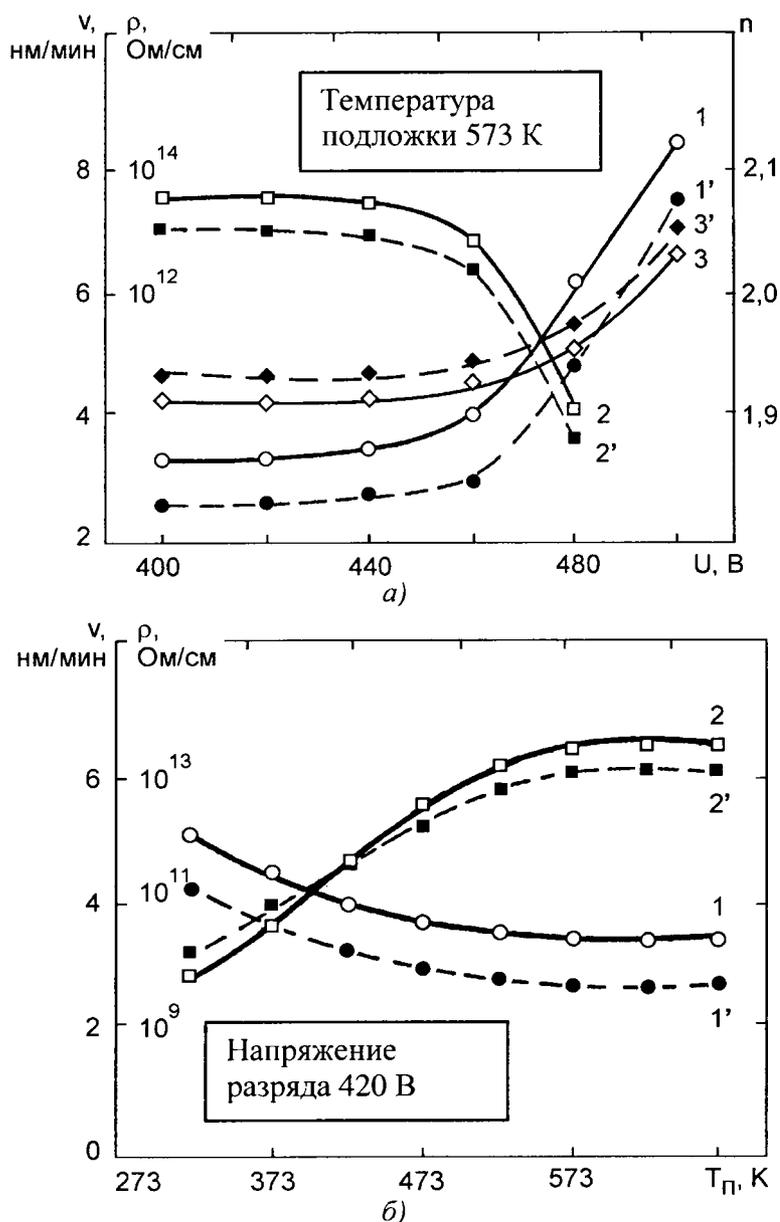


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения v , удельного сопротивления ρ и показателя преломления n пленок оксидов РЗЭ от температуры подложки T_n (а) и напряжения разряда U (б): 1, 1' — v ; 2, 2' — ρ ; 3, 3' — n ; 1–3 — оксид иттрия; 1'–3' — оксид гольмия.

Исследования показали, что при использовании горизонтального участка вольт-амперной характеристики разряда ($U = 400\text{--}440$ В) образуются пленки с максимальной

величиной удельного сопротивления большей 10^{13} Ом·см и значениями показателя преломления 1,92 для оксида иттрия и 1,94 для оксида гольмия, характерными для стехиометрических составов. При $U > 440$ В существенно увеличивается скорость осаждения, и пленки, полученные в этих условиях, характеризуются значительно более низким удельным сопротивлением и более высоким показателем преломления, что указывает на избыток атомов РЗЭ в растущей пленке. По данным электронографических исследований пленки оксидов иттрия и гольмия, полученные в оптимальных условиях, являются аморфными.

Результаты исследований параметров тонких пленок на подложках из кремния показали также, что при температуре отжига 293 К и толщине пленок оксида иттрия 54; 79; 140 нм значение их диэлектрической проницаемости равно соответственно 10,6; 13,2; 16,0. Для оксида гольмия при той же температуре отжига характерны следующие значения данного параметра: при толщине 41; 81; 124 нм величина диэлектрической проницаемости составляет 10,4; 14,6; 16,8. Указанные значения существенно выше, чем диэлектрическая проницаемость сверхтонких пленок традиционных диэлектриков, используемых в технологии получения многослойных микроструктур.

Формирование туннельных сенсорных МДМ-наноструктур на основе оксидов РЗЭ

С целью изучения электрофизических параметров МДМ-наноструктур на основе оксидов РЗЭ разработана топология тестового модуля и комплект фотошаблонов для получения МДМ-контактов разной площади (рис. 3). Металлические проводники МДМ-наноструктур в составе модуля имеют различную ширину: нижние — 10; 100 мкм, верхние — 20; 40; 60; 80; 100 мкм. При таком выборе значений ширины металлических полосок в области их пересечения образуются МДМ-контакты, отношение площадей которых имеет величину S_0 : 2:3:4:5:10:20:30:40:50, где $S_0 = 0,2 \cdot 10^{-3}$ мм².

Получение тестовых МДМ-наноструктур выполнялось с использованием разработанного технологического процесса, содержащего следующую совокупность операций. Кремниевые подложки подвергались кипячению в перекисно-аммиачном растворе (7–10 мин), промывались в деионизованной воде, а затем проводилось термическое окисление их в парах воды при температуре 1427 К (толщина слоя оксида 0,5–0,6 мкм). Проводился отжиг полученных окисных пленок в среде кислорода при температуре 1427 К и химическая обработка путем кипячения образцов в изопропиловом спирте в течение 7–10 мин. Electroды МДМ-наноструктуры получались термическим напылением тонких пленок алюминия при температуре подложек 423 К (нижние электроды — толщиной 0,8–1,0 мкм при длительности процесса 60–70 сек, верхние — 0,5 мкм при 30–40 сек).

Травление пленки алюминия после нанесения, экспонирования, задубливания и снятия фоторезиста осуществлялось в смеси CrO_3 : H_2O : NH_4F (40 г : 0,5 л : 3 г) в течение 3 мин. Обработка структур после фотолитографии проводилась в изопропиловом спирте в течение 10 мин. Для травления диэлектрика использовался травитель H_3PO_4 : H_2O (1 : 1), длительность процесса составляла 1 мин. Верхний электрод из алюминия формировался с использованием метода взрывной фотолитографии, снятие фоторезиста проводилось в диметилформамиде. Визуальный контроль качества полученных тестовых модулей МДМ-наноструктур осуществлялся с использованием растровой электронной микроскопии. Толщина пленок оксидов РЗЭ выбиралась в пределах 2–20 нм. При толщинах менее 2 нм диэлектрические пленки имеют островковый характер, что приводит к закорачиванию нижнего и верхнего металлических электродов МДМ-наноструктуры. При увеличении толщины окисных пленок выше 20 нм вклад эффекта туннелирования электронов в проводимость МДМ-наноструктур незначителен.

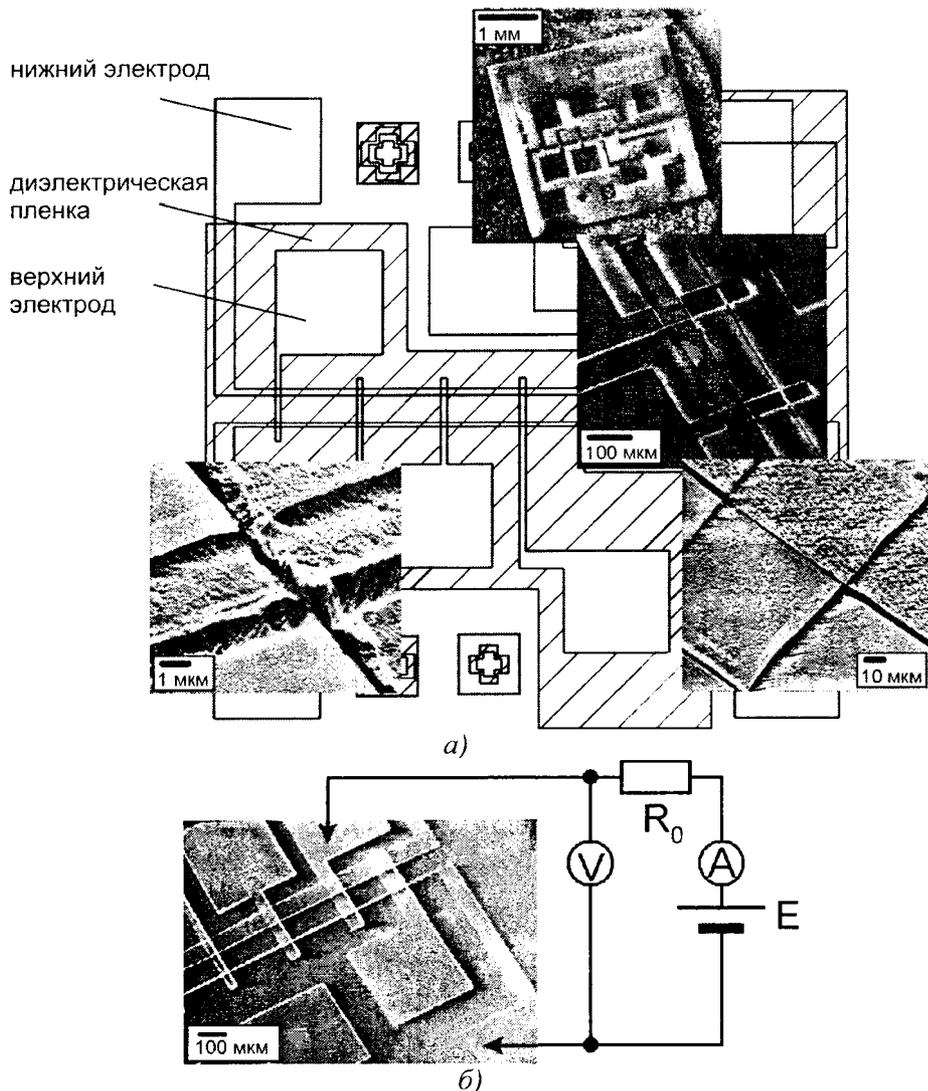


Рис. 3. Топология тестового модуля (а) и схема измерения вольт-амперных характеристик (б) туннельных сенсорных МДМ-наноструктур: E — источник питания; A — амперметр; V — вольтметр; R_0 — измерительное сопротивление; $R_0 \gg R_{МДМ}$; $R_{МДМ}$ — сопротивление МДМ-наноструктуры.

Анализ и моделирование вольт-амперных характеристик туннельных сенсорных МДМ-наноструктур

Измерение вольт-амперных характеристик проводилось при увеличении напряжения на электродах МДМ-наноструктуры от нуля до напряжения пробоя диэлектрической пленки (рис. 4) [4]. При толщине слоя оксида иттрия 5; 16 нм и площади МДМ-контакта $(1; 2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ напряженность поля пробоя наноструктур составляет $(1-3) \cdot 10^6 \text{ В/см}$. Рассчитывалась крутизна вольт-амперной характеристики $\Delta I / \Delta U$, где $\Delta U = U_n - U_{n-1}$; $\Delta I = I_n - I_{n-1}$; U_{n-1} , U_n — соответственно напряжение каждой предыдущей и последующей точки измерения; I_{n-1} , I_n — значения тока при напряжениях U_{n-1} , U_n соответственно. Крутизна вольт-амперной характеристики при толщине слоя оксида иттрия 5 нм в пределах 0–0,2 В постоянна, что подтверждает предположение о линейной зависимости между напряжением и током при малых значениях напряжения, характерном для туннельных МДМ-наноструктур. При толщине диэлектрика 16 нм участок с постоянной крутизной на вольт-амперной характеристике не наблюдается. Повышение напряжения до 1,2–1,5 В приводит к росту крутизны вольт-амперной характеристики с $(1,5-2,5) \cdot 10^{-8}$ до $(19-22) \cdot 10^{-8} \text{ А/В}$.

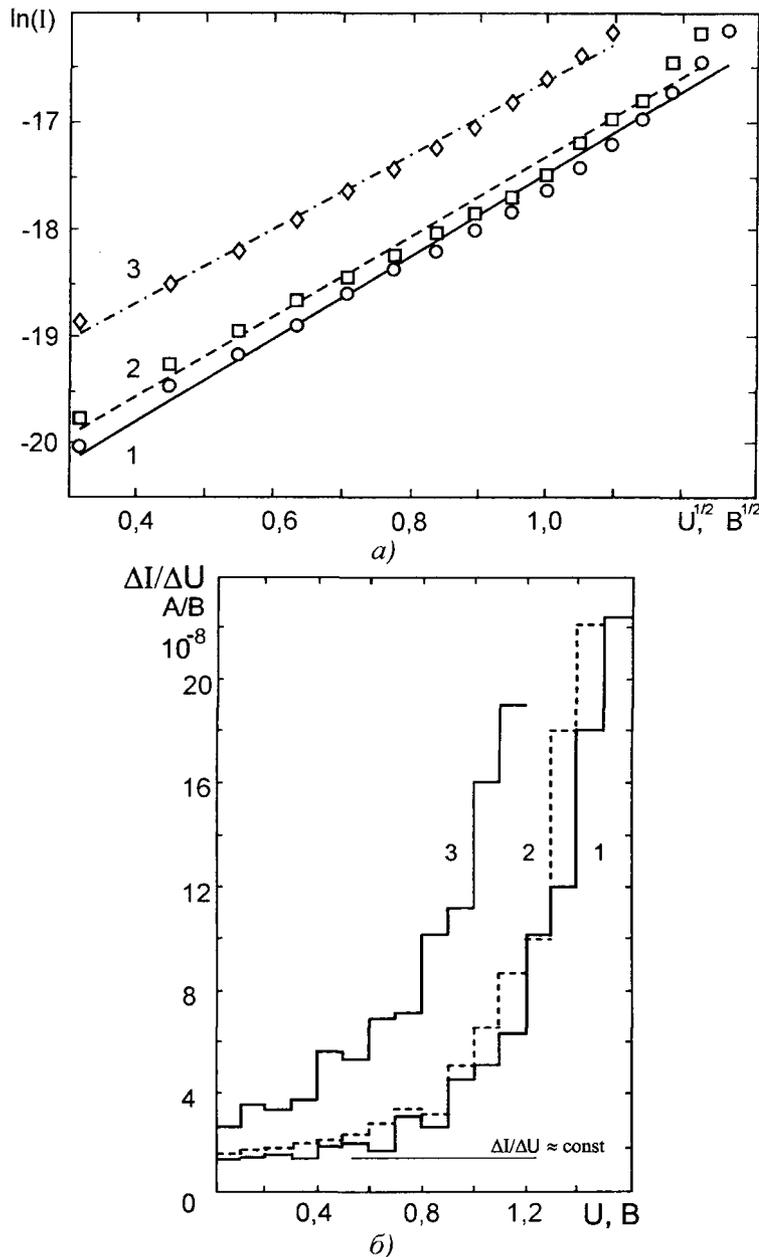


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики (а) и крутизна данных характеристик (б) туннельных МДМ-наноструктур при разных топологических параметрах (значения I параметра $\ln(I)$ принимались в амперах): 1 — $d = 5$ нм, $S = 10^{-5}$ см²; 2 — $d = 16$ нм, $S = 10^{-5}$ см²; 3 — $d = 16$ нм, $S = 2 \cdot 10^{-5}$ см².

Считаем, что ток в МДМ-наноструктурах осуществляется переносом электронов и дырок, при этом проводимость диэлектрика определяется одним из механизмов с термической активацией, дающих вольт-амперные характеристики вида:

$$\ln(I) \sim U^{1/2}. \quad (1)$$

Один из распространенных эффектов в рассматриваемых многослойных структурах — эмиссия Шоттки, или облегченная электрическим полем эмиссия электронов над барьером на границе раздела металл-диэлектрик. Данный эффект связан с термической активацией и приводит к выражению для тока в виде:

$$I = AT^2 \exp\{-[(\Delta_\delta/kT) - \alpha(E^{1/2}/kT)]\}, \quad (2)$$

где A — эффективная постоянная Ричардсона; Δ_δ — высота барьера; E — напряженность приложенного электрического поля [5].

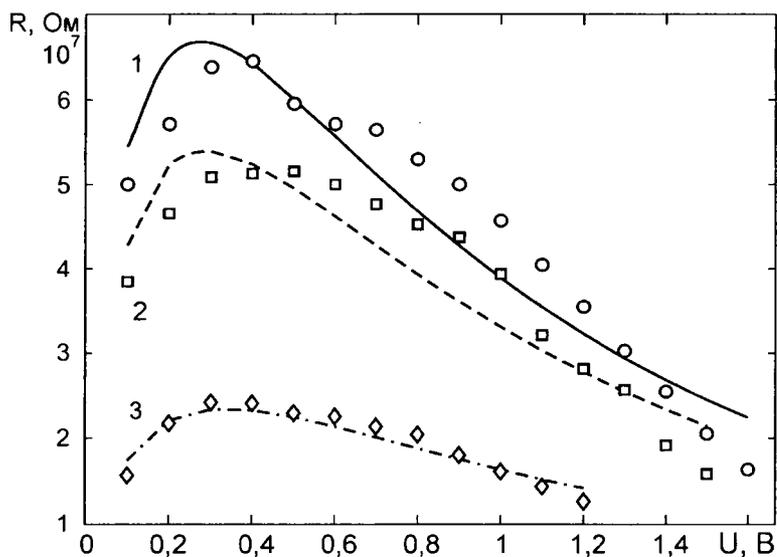
Полученные при измерении вольт-амперных характеристик экспериментальные значения тока, исходя из выражения (2), можно представить следующим образом:

$$\ln(I) = C + BU^{1/2}, \quad (3)$$

где B , C – коэффициенты. Используя линейную аппроксимацию экспериментальной зависимости между $\ln(I)$ и $U^{1/2}$ методом наименьших квадратов, получаем значения данных коэффициентов: при толщине диэлектрика $d = 5$ нм и площади контакта $S = 10^{-5}$ см² — $B = 3,8584102$, $C = -21,334874$; при $d = 16$ нм и $S = 10^{-5}$ см² — $B = 3,7399812$, $C = -21,055727$; при $d = 16$ нм и $S = 2 \cdot 10^{-5}$ см² — $B = 3,4588153$, $C = -20,066326$. Отклонения экспериментальных значений параметров МДМ-наноструктур от аппроксимирующей прямой в области напряжений $U > 1$ В можно объяснить подключением механизмов проводимости диэлектрика, связанных не только с переносом электронов, но и обусловленных, например, ионной проводимостью в предпробойной области диэлектрической пленки.

Зависимость сопротивления туннельных сенсорных МДМ-наноструктур от приложенного напряжения

Важной характеристикой МДМ-наноструктуры является ее электрическое сопротивление, величина которого определяется проводимостью туннельнотонкого диэлектрического слоя (рис. 5) [4]. Изменение проводимости туннельных МДМ-наноструктур при внешнем воздействии используется при создании сенсорных микросистем контроля различных физических параметров. Основными физическими эффектами, приводящими к изменению сопротивления МДМ-наносенсоров в процессе контроля, являются ионизация и образование многокомпонентной плазмы в диэлектрике. В свою очередь, за счет регулирования параметров электрического поля МДМ-наноструктуры производится управление эффектами ионизации и плазмообразования в туннельнотонкой диэлектрической пленке.



a)

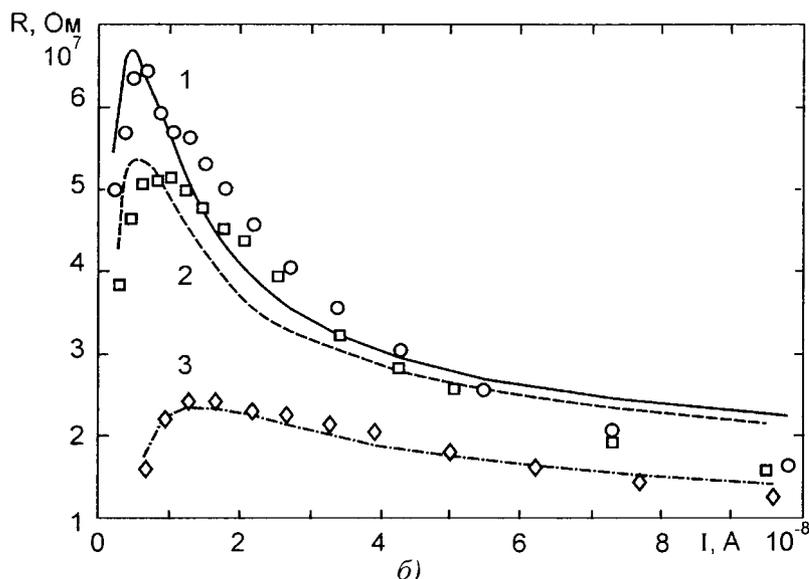


Рис. 5. Зависимость сопротивления туннельных МДМ-наноструктур от приложенного напряжения (а) и взаимосвязь сопротивления с пропускаемым через МДМ-наноструктуру током (б): 1 — $d = 5$ нм, $S = 10^{-5}$ см²; 2 — $d = 16$ нм, $S = 10^{-5}$ см²; 3 — $d = 16$ нм, $S = 2 \cdot 10^{-5}$ см².

Моделирование зависимости сопротивления от величины приложенного напряжения, а также взаимосвязи сопротивления с пропускаемым через МДМ-наноструктуру током проводилось с использованием следующих выражений, полученных из уравнения (3):

$$R = U / \exp(C + BU^{1/2}), \quad (4)$$

$$R = [\ln(I) - C]^2 / B^2 I, \quad (5)$$

где коэффициенты B , C также взяты из условия линейной аппроксимации зависимости $\ln(I)$ от $U^{1/2}$. Экспериментальные значения сопротивления с увеличением напряжения (тока) несколько возрастают: при $d = 5$ нм, $S = 10^{-5}$ см² — с $5,0 \cdot 10^7$ до $6,5 \cdot 10^7$ Ом; при $d = 16$ нм, $S = 10^{-5}$ см² — с $3,8 \cdot 10^7$ до $5,2 \cdot 10^7$ Ом; при $d = 16$ нм, $S = 2 \cdot 10^{-5}$ см² — с $1,6 \cdot 10^7$ до $2,4 \cdot 10^7$ Ом, а затем плавно уменьшаются до уровня соответственно $1,6 \cdot 10^7$; $1,5 \cdot 10^7$; $1,2 \cdot 10^7$ Ом. Увеличение сопротивления МДМ-наноструктур объясняется тем, что при малых уровнях прикладываемого напряжения его рост сопровождается относительно слабым увеличением тока через МДМ-наноструктуру. При напряжениях $U > 0,3-0,4$ В ток достаточно резко увеличивается, что обусловлено уменьшением сопротивления МДМ-контакта.

Выводы. Исследован процесс вакуумного осаждения и электрофизические параметры сверхтонких пленок оксидов РЗЭ при реактивном магнетронном распылении металлических мишеней в смеси аргона и кислорода. Установлено, что в оптимальном технологическом режиме (напряжение разряда 400–440 В, температура подложки 573–598 К) скорость роста пленок оксидов иттрия и гольмия составляет соответственно 3,5 и 2,8 нм/мин, их удельное сопротивление выше 10^{13} Ом·см, значение диэлектрической проницаемости находится в пределах 10,4–16,8. Для исследования электрических характеристик туннельных МДМ-наноструктур на оксидах РЗЭ разработаны топология тестового модуля и процесс формирования МДМ-контактов площадью $(0,2-10) \cdot 10^{-3}$ мм². Получены МДМ-наноструктуры типа Al-(РЗЭ)₂O₃-Al для сенсорных микросистем на основе сверхтонких пленок оксидов иттрия и гольмия. Изучен нелинейный характер зависимостей электрических параметров МДМ-наноструктур от величины приложенного напряжения, обусловленный туннельным механизмом проводимости диэлектрических слоев. На основе линейной

аппроксимации вольт-амперной характеристики туннельных МДМ-наноструктур предложен способ моделирования зависимости сопротивления от приложенного напряжения и взаимосвязи величины сопротивления с пропускаемым через МДМ-наноструктуру током. Установлено, что при толщине пленки оксида иттрия 5; 16 нм и площади МДМ-контакта $(1; 2) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ повышение напряжения в пределах от 0,04 до 1,2–1,5 В приводит к росту крутизны вольт-амперной характеристики с $(1,5–2,5) \cdot 10^{-8}$ до $(19–22) \cdot 10^{-8} \text{ А/В}$, сопротивление формируемых МДМ-наноструктур с увеличением электрического напряжения несколько возрастает, а затем снижается в 1,9–4,0 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колешко В. М. и др. Авт. свид. СССР №№ 782604, 1116753, 1626792.
2. Колешко В. М., Гулай А. В. и др. Авт. свид. СССР №№ 860646, 1424636.
3. Колешко В. М., Гулай А. В., Гулай В. А. Получение туннельнотонких пленок оксидов РЗЭ для МДМ-структур // Материалы международной научно-технической конференции «Современные технологии металлообработки», Минск, 14–17 июня 2005 г. — 2005. — с. 117–121.
4. Колешко В. М., Гулай А. В., Гулай В. А. Туннельные МДМ-структуры на основе тонких пленок оксидов РЗЭ // Тезисы докладов 7-й международной конференции «Пленки и покрытия — 2005», Санкт-Петербург, 24–26 мая 2005 г. — 2005. — с. 121–123.
5. Дж. Дирнлей, А. Стоунхэм, Д. Морган Электрические явления в аморфных пленках окислов // Успехи физических наук. — 1974. — т. 112, вып. 1. — с. 83–128.