

жить, что магнитный момент нанокластера не является постоянным, а уменьшается с ростом температуры вследствие возрастания степени спинового беспорядка в магнитной частице с ростом температуры. Однако расхождение экспериментальной и теоретической кривых для исследованных в данной работе нанокластеров кобальта существенно меньше, чем для кластеров размером 3,8–8,8 нм, исследованных в работе [1].

Таким образом, кластеры кобальта в углеродной матрице, полученные методом термообработки металл-целлюлозного предшественника при температуре 700 °С, обладают суперпарамагнитными свойствами в температурной области выше 70 К. Температурная зависимость намагниченности кластеров кобальта хорошо описывается уравнением Ланжевена. Рассчитанные нами значения температуры блокировки и константы магнитной анизотропии нанокластеров кобальта согласуются с аналогичными величинами для нанокластеров кобальта, полученными с использованием других методик.

Авторы выражают благодарность профессору Г. Миклицу (Кёльнский университет, ФРГ) за предоставление возможности проведения низкотемпературных магнитных измерений.

1. Lin X.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. et al. // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. P. 1542.
2. Hayashi T., Hirano S., Tomita M. et al. // Nature. 1996. Vol. 381. P. 772.
3. Delaunay J.-J., Hayashi T., Tomita M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 3427.
4. Delaunay J.-J., Hayashi T., Tomita M. et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 2200.
5. Yu M., Liu Y., Sellmyer D.J. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 4319.
6. Yu M., Liu Y., Moser A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 3992.
7. Wang H., Wong S.P., Cheung W.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 2063.
8. Ibid. P. 4919.
9. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2002. С. 48.
10. Bashmakov I., Dorosinets V., Lukashevich M. et al. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16. P. 2832.
11. Pfeiffer H. // Phys. Stat. Sol. (A). 1990. Vol. 118. P. 295.

Поступила в редакцию 21.10.2002.

Игорь Аркадьевич Башмаков – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Владимир Адамович Доросинец – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Михаил Григорьевич Лукашевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Татьяна Федоровна Тихонова – научный сотрудник НИИФХП БГУ.

УДК 539.2116.2

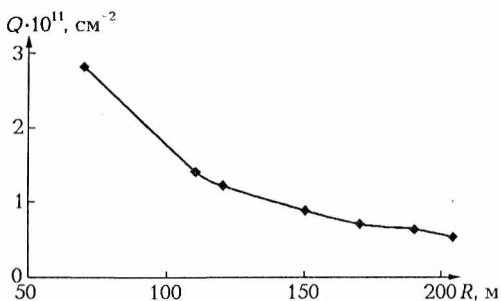
В.А. ПИЛИПЕНКО, В.Н. ПОНОМАРЬ, Т.В. ПЕТЛИЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНОГО КОНДЕНСАТОРНОГО ДИЭЛЕКТРИКА $\text{SiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

The analysis of charge state change in triple system $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$ depending on mechanical stresses is given in the article. Model of integrated charge formation at the occurrence of mechanical stresses.

Дальнейший рост степени интеграции СБИС требует от разработчиков уменьшения размеров элементов микросхем, что в свою очередь влечет за собой поиск новых конструктивных материалов. Так, для уменьшения площади конденсатора ячейки памяти с сохранением его емкостных характеристик необходимо уменьшить толщину конденсаторного диэлектрика. Однако такое снижение возможно до определенного предела, так как при предельно малой толщине пленок существенно возрастает их дефектность, а также изменяются диэлектрические характеристики используемого материала. Другим способом повышения емкости накопительного конденсатора является использование диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью. В то же время такие материалы имеют тенденцию к уменьшению ширины запрещенной зоны в диэлектриках, и при их использовании необходимо принимать дополнительные меры для ограничения токов утечки. С целью преодоления существующих недостатков были разработаны новые варианты конденсаторных диэлектриков – составные, или комбинированные, которые сочетают в себе достоинства и компенсируют недостатки отдельных диэлектриков.

Одним из наиболее перспективных материалов для комбинированных конденсаторных диэлектрических систем является оксид тантала Ta_2O_5 , имеющий диэлектрическую проницаемость 21–27, достаточно большую ширину запрещенной зоны $\Delta E_p = 4,2$ эВ, электрическую прочность $6 \cdot 10^6$ В/см. У Ta_2O_5 установлена также хорошая воспроизводимость процессов формирования и сочетаемость с SiO_2 . Вместе с тем успешное применение комбинированного диэлектрика Ta_2O_5/SiO_2 требует дополнительного изучения ряда вопросов, в числе которых особого внимания заслуживают остаточные механические напряжения в многослойных тонкопленочных системах и их влияние на электрофизические свойства комбинированного диэлектрика. Поскольку напряжения в системах $Si-SiO_2$ и $Si-Ta_2O_5$ носят противоположный характер, то в тройной системе $Si-SiO_2-Ta_2O_5$ для устранения явления прогиба можно использовать метод компенсации упругих напряжений. Это означает, что, подбирая определенные по толщине пленки SiO_2 и Ta_2O_5 , можно свести к минимуму изгиб тройной системы и добиться в конечном итоге наилучших электрофизических свойств материала.



Зависимость плотности эффективного встроенного заряда на границе $Ta_2O_5-SiO_2$ от радиуса кривизны пластины

Анализ зависимости изменения электрофизических параметров от величины механических напряжений в тройной системе показал, что с ростом величины механических напряжений (уменьшения радиуса кривизны пластины R) эффективный встроенный заряд на границе $SiO_2-Ta_2O_5$ увеличивается (рисунок). Это позволяет предположить влияние деформации данной системы на ее зарядовые свойства. Для объяснения

факта увеличения встроенного эффективного заряда на границе $SiO_2-Ta_2O_5$ в зависимости от роста механических напряжений следует рассмотреть несколько наиболее существенных предположений: в связи с присутствием механических напряжений изменяются ширина запрещенной зоны, концен-

трация носителей, растворимость примеси, а также происходит ионизация примеси и избыточных атомов кремния в аморфных пленках двуокиси кремния при охлаждении образцов до комнатной температуры. Остановимся более подробно на перечисленных явлениях и оценим вклад каждого из указанных факторов в изменение величины заряда изучаемой трехслойной структуры.

Для оценки влияния упругих напряжений на ширину запрещенной зоны кремния в первом приближении предположим, что механические напряжения в приповерхностном слое кремния аналогичны гидростатическому давлению. Тогда ширина запрещенной зоны будет уменьшаться согласно [1]:

$$\delta\Delta E_g = \lambda P, \quad (1)$$

где $\delta\Delta E_g$ – изменение ширины запрещенной зоны в кремнии, λ – $2 \cdot 10^{-11}$ ЭВ/Па, P – механическое напряжение в кремнии, Па.

Типичные напряжения в трехслойной структуре Si – SiO₂ – Ta₂O₅ составляют приблизительно 10^7 Па. Для таких значений изменение ширины запрещенной зоны составляет:

$$\delta\Delta E_g = 2 \cdot 10^{-11} \cdot 10^7 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ЭВ.}$$

Таким образом, изменение ширины запрещенной зоны является незначительным.

При аналогичных предположениях оценим изменение концентрации основных носителей при тех же механических напряжениях. Крутизна изменения энергии ионизации примесей с мелкими уровнями имеет порядок $\lambda_n \approx 10^{-13}$ эВ/Па; изменение концентрации носителей –

$$\Delta n/n_0 \approx \lambda_n P/kT. \quad (2)$$

Подставляя типичные значения в выражение (2), а именно $kT=0,026$ эВ при $T=300$ °С, $P=10^7$ Па, получаем $\Delta n/n_0 \approx 10^{-13} \cdot 10^7/0,026 = 4 \cdot 10^{-5} = 0,004$ %.

Очевидно, что изменение концентрации носителей, а в нашем случае это концентрация ионизированной примеси, на 0,004 % существенного влияния на зарядовые свойства системы SiO₂ – Ta₂O₅ не окажет.

Следующим возможным фактором, влияющим на величину встроенного заряда, является растворимость ионизированной примеси в напряженных участках. Растворенные атомы могут быть атомами замещения в узле решетки или атомами внедрения, располагаясь в межузлиях матрицы. В каждом случае примесь является центром расширения или сокращения. В первом приближении будем описывать растворенный атом сферой, помещенной в сферическое отверстие определенного размера, и считать, что изменения объема пропорциональны атомному радиусу примеси [2]. Тогда изменение внешнего объема, вызываемое растворенным атомом, составляет:

$$\delta V \approx v_s - v_a, \quad (3)$$

где v_s и v_a – соответственно атомные объемы примеси и матрицы.

Если растворенный атом помещается в поле давления P , должна быть совершена обратимая работа $P\delta v$. Однако в случае, включающем энергию, связанную с увеличением давления P на вставленный атом примеси, найдем, что полная обратимая работа, совершаемая при этом, равна $P\delta V$. Энергия взаимодействия становится равной $P(v_s - v_a)$. В присутствии внутреннего поля напряжения концентрация примесей имеет вид:

$$c = c_0 \exp(-P(v_s - v_a)/kT), \quad (4)$$

где c_0 – концентрация примесей в тех областях, где внутреннее давление равно нулю; $v_a = 4/3 \pi r_{Si}^3$; $v_s = 4/3 \pi r_{прим}^3$; r_{Si} , $r_{прим}$ – радиусы атомов Si и примеси (например, Na). Поскольку $P(v_s - v_a)/kT \ll 1$, то

$$C = C_0 (1 - P(v_s - v_a)/kT), \quad (5)$$

$$C - C_0 = \Delta C/C_0 = P(v_s - v_a)/kT. \quad (6)$$

Подставляя $P=10^7$ Па и принимая во внимание, что $(v_s - v_a)=0,1 v_a$, а структура формировалась при температуре $T = 900$ °С, получаем величину $\Delta C/C_0=4 \cdot 10^{-4}$, или 0,04 %. Данное изменение концентрации также незначительно и не может привести к значительным изменениям в зарядовых свойствах границы раздела полупроводник – диэлектрик.

Теперь перейдем к рассмотрению последнего, связанного с центрами кристаллизации механизма возникновения эффективного встроенного заряда. При термическом окислении кремниевых пластин в пленках SiO_2 возникает встроенный эффективный положительный заряд, природа которого объясняется моделью заряженных кислородных вакансий, наличием в окисле катионных примесей или избыточных атомов кремния [3]. В пограничном слое окисла вблизи подложки, где обычно локализован встроенный положительный заряд, присутствуют нестехиометрические области, несвязанные атомы кремния и примесные атомы [4]. В теории встроенного положительного заряда главными являются вопросы о механизмах появления избыточных атомов кремния в пограничном слое пленок SiO_2 и их ионизации. Анализ процесса термического окисления кремния на основе двухзонной модели показывает [5], что источником избыточных атомов кремния является первая зона окисления, в которой они возникают в результате замещения узельных атомов подложки атомами кислорода, а затем диффундируют навстречу потоку окислителя. В силу чрезвычайно низкого коэффициента диффузии в SiO_2 избыточные атомы кремния накапливаются преимущественно в порах пограничного слоя растущей пленки. Экспериментально установлено, что концентрация избыточных атомов кремния в слое окисла вблизи подложки обычно на три-четыре порядка превышает плотность встроенного заряда, следовательно, их присутствие в окисле является обязательным, но недостаточным условием возникновения положительного заряда. Должны быть созданы условия для ионизации избыточных атомов кремния и других катионных примесей в окисных пленках. В результате всестороннего рассмотрения надежно установленных свойств положительного заряда и условий его образования авторами [4] была выдвинута гипотеза об ионизации катионных примесей в аморфной структуре кремнезема упругими силами кристаллической решетки зародышей, возникающих благодаря стимулирующему действию данных примесей.

При охлаждении образцов до комнатной температуры возможны два случая.

1. Если процесс охлаждения не сопровождается кристаллизацией аморфного окисла, нейтральное состояние примесных частиц сохраняется в связи с тем, что эффективный размер микропустот, в которых находятся примеси, после охлаждения остается неизменным. Кристаллизация же приводит к тому, что эффективный размер микропустот с примесями становится меньше атомного диаметра последних. В этих условиях происходит сжатие атома примеси и перераспределение его электронной плотности.

2. Если степень сжатия такова, что дальнейшее перераспределение плотности невозможно из-за перекрытия электронного облака атома примеси электронным облаком атомов матрицы, размер примесного атома должен уменьшаться. Это обусловлено принципом Паули, согласно которому в системе тождественных частиц с полуцелым спином не может быть двух

частиц в одном и том же квантовом состоянии. Атом уменьшает свой размер в результате потери электрона либо путем его перевода на свой незаполненный уровень с большой энергией, что характерно для примесей переходных либо редкоземельных металлов. В первом случае атом ионизируется, во втором – остается нейтральным. Следовательно, основным механизмом ионизации неизоморфных примесей-модификаторов, а также избыточных атомов кремния в аморфных пленках двуоксида кремния при охлаждении образцов от температуры окисления до комнатной является сжатие их окружающими атомами матрицы в результате кристаллизации окисла в микрообъемах, стимулируемой присутствием примесей.

Предложенный механизм ионизации примесей реализуется только при следующих условиях: примеси являются центрами образования кристаллических зародышей; энергия деформации каждой из связей ближайших к примеси атомов решетки меньше энергии их разрыва; суммарная энергия деформации связей кристаллического зародыша превышает энергию ионизации примесного атома. Из сказанного следует, что появление положительного заряда при термическом выращивании пленок диоксида кремния связано не со всеми катионными примесями, а лишь с теми, которые удовлетворяют изложенным условиям, причем ионизация примесей происходит, очевидно, не в момент образования кристаллитов при температуре роста пленки, а на стадии охлаждения под воздействием сил упругой деформации решетки. Последнее из выдвинутых предположений с большой вероятностью объясняет изменение зарядовых свойств трехслойной системы под воздействием механических напряжений: при охлаждении образцов от температуры окисления до комнатной температуры происходит сжатие атомами матрицы при кристаллизации окисла в микрообъемах неизоморфных примесей-модификаторов и избыточных атомов кремния в аморфных пленках диэлектрика, в результате чего они ионизируются и становятся источниками эффективного встроенного заряда.

Таким образом, проанализированы основные факторы, которые могут привести к увеличению эффективного встроенного заряда при росте механических напряжений в трехслойной системе $\text{Si} - \text{SiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Анализ позволяет сделать вывод о том, что ионизация избыточных атомов кремния и других катионных примесей является наиболее вероятной причиной увеличения заряда в условиях упругой деформации.

1. Ридли Б. // Квантовые процессы в полупроводниках. М., 1986.
2. Хирт Дж., Лоте И. // Теория дислокаций. М., 1972.
3. Румак Н. В. // Система кремний – двуокись кремния в МОП-структурах. Мн., 1986.
4. Румак Н. В., Хатько В. В. // Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике. Мн., 1990.
5. Румак Н. В. // Докл. АН БССР. 1982. Т. XXVI. № 8.

Поступила в редакцию 24.06.2002.

Владимир Александрович Пилипенко – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор, заместитель директора ГЦ «Белмикроанализ» НПО «Интеграл».

Владимир Николаевич Пономарь – кандидат физико-математических наук, директор УП «Белмикросистемы» НПО «Интеграл».

Татьяна Владимировна Петлицкая – ведущий инженер ГЦ «Белмикроанализ» НПО «Интеграл».