

## Роль эффекта перераспределения электрического поля в изменении характеристик открытых „сэндвич“-структур металл—диэлектрик—металл под воздействием влаги

© В.М. Мордвинцев, В.Л. Левин, С.Е. Кудрявцев, Л.А. Цветкова

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,  
150007 Ярославль, Россия  
e-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 20 ноября 2014 г.)

Приведены результаты численного моделирования эффекта перераспределения электрического поля в изолирующей щели открытой „сэндвич“-структуры металл—диэлектрик—металл  $TiN-SiO_2-W$  при образовании на свободном торце диэлектрической пленки слоя с повышенной диэлектрической проницаемостью из-за поглощения влаги пористым диоксидом кремния, полученным плазмохимическим осаждением. Показано, что эффектом перераспределения электрического поля можно объяснить все наблюдающиеся экспериментально изменения электрических характеристик, вызванные воздействием влаги.

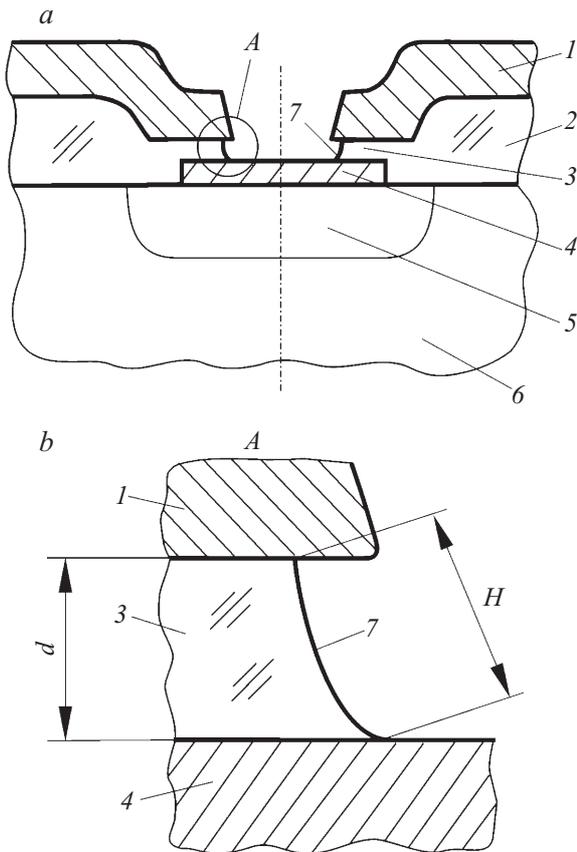
### Введение

Открытые „сэндвич“-структуры металл—диэлектрик—металл (МДМ) представляют собой обычные тонкопленочные МДМ структуры, в которых верхний слой металла и слой диэлектрика локально стравлены, а образующийся свободный торец тонкой пленки диэлектрика (толщиной порядка 20 nm) открыт в газовую фазу. При приложении к металлическим электродам структуры электрического напряжения свободный торец играет роль изолирующей щели, поверхность которой может обмениваться веществом с внешней средой, а вдоль поверхности диэлектрика напряженность электрического поля может достигать очень больших значений (порядка  $10^6-10^7$  V/cm при напряжениях в несколько вольт). В таких структурах на поверхности изолирующей щели могут происходить различные физические и химические процессы, инициируемые электрическим полем. Один из них — электроформовка — представляет собой процесс самоформирования пространственной структуры (изолирующего зазора нанометровой ширины) в проводящей среде, образующейся на поверхности изолирующей щели из материала диэлектрика путем его деструкции при прохождении потока электронов [1,2]. Проявляется это в необратимом увеличении проводимости структуры на несколько порядков и возникновении у нее  $N$ -образной вольт-амперной характеристики (ВАХ), а также эффектов памяти и переключения между высоко- и низкопроводящим состояниями при подаче импульсов напряжения определенной амплитуды и длительности. На основе явления электроформовки, в частности, может быть создана энергонезависимая электрически перепрограммируемая память, названная памятью на самоформирующихся проводящих наноструктурах [3]. Характер процесса электроформовки определяется особенностями открытой „сэндвич“-МДМ-структуры, которые она приобретает в ходе изготовления. В частности, некоторые ее электрические характеристики могут зависеть от

воздействия влаги на диэлектрик изолирующей щели. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты, демонстрирующие характер такого воздействия, предлагается возможный его механизм и путем моделирования оценивается вклад этого механизма в наблюдаемые особенности поведения открытых „сэндвич“-МДМ-структур при приложении к ним напряжения.

### Экспериментальные образцы открытых „сэндвич“-МДМ-структур

Схематическое изображение конструкции использованных открытых „сэндвич“-МДМ-структур показано на рис. 1. Во всех случаях верхним электродом 1 служила пленка вольфрама толщиной около 100 nm, осаждавшаяся методом магнетронного распыления. Слой 2 толстого диоксида кремния (около  $0.5 \mu m$ ) формировался термическим окислением кремниевой пластины. Его наличие обеспечивало отсутствие паразитных электрических связей между соседними структурами через области инверсной проводимости на поверхности кремния, которые могли бы образоваться при подаче напряжений на металлические электроды. Толстый диоксид кремния также служил маской при диффузии фосфора для создания  $n^+$ -областей 5 в кремниевой пластине 6. Толщина  $d$  слоя тонкого диоксида кремния 3, выполнявшего роль диэлектрика в исследуемых МДМ-структурах, задавала ширину  $H$  изолирующей щели (рис. 1, b). В экспериментах использовались два типа структур: с наличием слоя 4 нитрида титана и без него. В первом случае можно говорить об открытых „сэндвич“-МДМ-структурах  $TiN-SiO_2-W$ , нижним электродом которых служил слой нитрида титана толщиной около 50 nm, осаждавшийся реактивным магнетронным распылением титановой мишени в атмосфере азота. Во втором случае функцию нижнего электрода выполнял слой  $n^+$ -кремния,



**Рис. 1.** Схематическое изображение поперечного сечения конструкции открытой „сэндвич“-МДМ-структуры. 1 — верхний электрод (катод) МДМ-структуры (W), 2 — слой толстого  $\text{SiO}_2$ , 3 — диэлектрик МДМ-структуры ( $\text{SiO}_2$  толщиной  $d = 20 \text{ nm}$ ), 4 — нижний электрод (анод) МДМ-структуры (TiN), 5 — область  $n^+$ -кремния, 6 — кремниевая пластина, 7 — изолирующая щель в форме свободного торца слоя  $\text{SiO}_2$ .

и можно говорить о структурах  $n^+\text{Si-SiO}_2\text{-W}$ . Концентрация фосфора в  $n^+$ -слое составляла около  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , поэтому полупроводник был вырожден и фактически проявлял металлические свойства. В структурах  $n^+\text{Si-SiO}_2\text{-W}$  тонкий диоксид кремния формировался термическим окислением, что обеспечивало его высокое качество. В структурах  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  он наносился на слой нитрида титана низкотемпературным плазмохимическим осаждением. Это приводило к заметно большей его пористости в атомарном масштабе, что проявлялось в несколько раз более высокой, чем для термического  $\text{SiO}_2$ , скорости его травления в жидкостных травителях и несколько худших диэлектрических характеристиках. В обоих случаях толщина  $d$  тонкого диоксида кремния была около 20 nm.

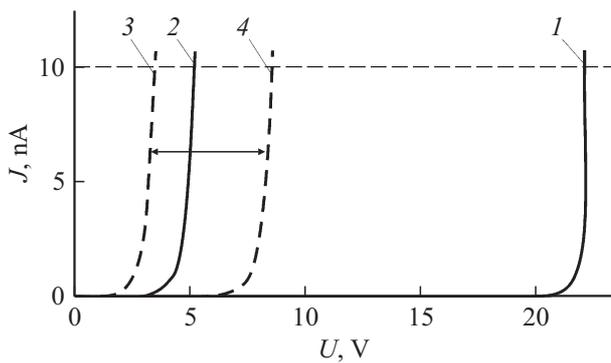
Свободный торец пленки диоксида кремния (изолирующая щель структуры) формировался методом жидкостного травления в разбавленном буферном травителе, который обеспечивает травление  $\text{SiO}_2$ , близкое к изотропному, и имеет очень высокую селективность по

отношению к вольфраму. Поэтому реальный профиль травления структуры, который контролировался с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), был близок к показанному на рис. 1, *b*: профиль поверхности торца  $\text{SiO}_2$  имел форму дуги окружности, а верхний вольфрамовый электрод заметно нависал над изолирующей щелью. Воспроизводимость профиля травления в нанометровом масштабе обеспечивалась контролем адмитанса системы электролит (травитель) — оставшийся слой  $\text{SiO}_2$  — нижний электрод в процессе травления [4]. Из-за резкого роста сигнала при приближении толщины слоя диэлектрика к нулевому значению можно четко фиксировать момент окончания травления. В плане свободный торец открытой „сэндвич“-МДМ-структуры представлял собой квадрат размерами  $8 \times 8 \mu\text{m}$  с радиусом скругления в углах около  $1 \mu\text{m}$ . Рисунок во всех слоях создавался методами контактной фотолитографии. Этими методами при изготовлении структуры осаждался слой сплава алюминий-кремний, в котором формировались проводящие дорожки, контакты к слоям кремния (на рис. 1 они не показаны) и контактные площадки для присоединения внешних проводников к чипу.

После изготовления структур на кремниевой пластине они закрывались защитным слоем фоторезиста, пластина скрайбировалась, разламывалась, и чипы со структурами расклеивались и разваривались в металлоглазанные корпуса, при этом крышка корпуса не герметизировалась. Поскольку структуры изготавливались для исследования процессов электроформовки, в дальнейшем они должны были помещаться в высокий вакуум, и на их электроды должны были подаваться напряжения по определенному алгоритму [2], в простейшем случае — это треугольный импульс амплитудой до 10 V и длительностью около 10 s. Непосредственно перед помещением корпусов в вакуум с чипов удалялся фоторезист, и корпуса кипятились в деионизованной воде (с исходной целью удаления ионных загрязнений). До выполнения электроформовки в вакууме снимались ВАХ структур в диапазоне малых (до 10 nA) токов при напряжениях, меньших необходимых для начала необратимых изменений проводимости (до 8 V). Такие ВАХ несут предварительную информацию о качестве изготовления открытых „сэндвич“-МДМ-структур.

## Экспериментальные результаты по влиянию влаги

Как отмечено выше, исходно кипячение образцов в деионизованной воде перед помещением их в вакуум преследовало цель удаления ионных загрязнений, которые могли попасть на свободный торец структур при их хранении под фоторезистом и в процессе его удаления в органических растворителях. Однако в ходе исследований оказалось, что эта обработка имеет неожиданные и более сложные последствия.



**Рис. 2.** Типичные ВАХ „сэндвич“-МДМ-структур до выполнения электроформовки: 1 — для „закрытой“ структуры с толщиной термического диоксида кремния около 20 нм, 2 — для типичной открытой структуры до обработки в воде, 3 — для открытой структуры Si-SiO<sub>2</sub>-W с термическим диоксидом кремния после обработки в воде, 4 — для открытой структуры TiN-SiO<sub>2</sub>-W с плазмохимическим диоксидом кремния после обработки в воде.

ВАХ открытых „сэндвич“-МДМ-структур, измеряемых в вакууме непосредственно перед электроформовкой, имели форму, показанную на рис. 2. Как видно, ток резко нарастал при некотором характерном для данного образца напряжении. Такие ВАХ, в первом приближении можно характеризовать величиной напряжения  $U_{10}$  достижения значения тока 10 нА. Она отражает качество выполнения травления диоксида кремния при формировании изолирующей щели открытой glqg сэндвич“-МДМ-структуры, в частности, содержит информацию о том, полностью ли удален диоксид кремния с поверхности нижнего электрода вблизи поверхности изолирующей щели. Значения  $U_{10}$  резко увеличивались в случае недотрава слоя SiO<sub>2</sub>. На рис. 2 приведена также типичная ВАХ (кривая 1) для „закрытой“ (до травления диоксида кремния) структуры, которая характеризует объемную проводимость исходного слоя термического SiO<sub>2</sub>. Видно, что при толщине окисла 20 нм заметные токи через него появляются только после 20 В, что характерно для высококачественных пленок диоксида кремния. Для плазмохимического SiO<sub>2</sub> соответствующие напряжения были на несколько вольт меньше. Типичные же значения  $U_{10}$  после правильного изготовления изолирующей щели находятся в диапазоне от 1 до 6 В и определяются проводимостью по поверхности свободного торца.

Удаление ионных загрязнений должно было бы приводить к уменьшению токов через открытую „сэндвич“-МДМ-структуру за счет уменьшения ионной проводимости по свободному торцу. Однако кипячение в воде структур Si-SiO<sub>2</sub>-W с термическим окислом (исторически они были первыми) приводило к эффекту, противоположному ожидавшемуся: токи росли (сравнить кривые 2 и 3 на рис. 2), а значения напряжения  $U_{10}$  соответственно падали, т. е. проводимость открытой „санд-

вич“-МДМ-структуры заметно увеличивалась. Величина уменьшения  $U_{10}$  имела порядок десятков процентов, зависела от продолжительности обработки в воде и достигала максимума при временах около 5 мин. Все это означало, что ионная проводимость в таких условиях незначительна и фактически работает какой-то другой механизм, связанный с изменением состояния поверхности изолирующей щели. Можно предположить, что она „разрыхлялась“ становилась более дефектной после такой обработки. Этот результат положительно сказывался на следующей технологической операции. Как известно, начальная проводимость вдоль поверхности изолирующей щели структуры является необходимым условием для успешного выполнения электроформовки [1], поэтому ее эффективность заметно повышалась при увеличении начальных токов.

Для структур TiN-SiO<sub>2</sub>-W с плазмохимическим окислом эффект от кипячения в воде оказался обратным (сравнить кривые 2 и 4) — токи уменьшались, а значения напряжения  $U_{10}$  заметно (тоже на десятки процентов от начального значения) увеличивались, причем не было обнаружено зависимости  $U_{10}$  от времени обработки в воде. Поскольку условия изготовления и хранения структур  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W и TiN-SiO<sub>2</sub>-W на последнем этапе технологического цикла не отличались, этот результат тоже нельзя было связывать с возможным удалением ионных загрязнений. Более того, было замечено, что в случае снятия защитной маски фоторезиста и хранения образцов в комнатных условиях в течение нескольких суток для структур TiN-SiO<sub>2</sub>-W наблюдался тот же эффект даже без обработки в воде — напряжения  $U_{10}$  увеличивались. Понятно, что количество ионных загрязнений в таких условиях хранения могло только расти, а значит, токи через структуры тоже должны были бы увеличиваться. Их падение в обоих случаях (обработки в воде и хранения в комнатных условиях) указывало на то, что этот эффект связан собственно с воздействием влаги (во втором случае — атмосферной) на свободный торец пленки диоксида кремния.

Поскольку основным отличием плазмохимического SiO<sub>2</sub> была значительно большая пористость, чем у термического диоксида кремния, можно было предположить, что происходит проникновение влаги через свободный торец пленки и накопление влаги в ее приповерхностном слое. Образование такого обогащенного молекулами воды поверхностного слоя диэлектрика изолирующей щели и является причиной резкого изменения ее электрических характеристик.

Еще одно существенное отличие между структурами  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W и TiN-SiO<sub>2</sub>-W состояло в характере их поведения при выполнении электроформовки. Ее эффективность для структур с плазмохимическим диоксидом кремния заметно уменьшилась: стали требоваться большие значения напряжения, прикладываемого к структурам, и большие экспозиции при заданном напряжении, чем в структурах  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W с термическим диоксидом

кремния. Кроме того, значительно увеличилась вероятность разрушающего электрического пробоя структур в ходе выполнения электроформовки. Если в структурах  $n^+Si-SiO_2-W$  она практически всегда протекала успешно даже при простейшем алгоритме подачи напряжений — в виде треугольного импульса с амплитудой до 10 V и длительностью около 10 s, то в структурах TiN-SiO<sub>2</sub>-W в таких условиях практически всегда происходил электрический пробой. Он характеризовался тем, что возникало состояние с очень большой проводимостью, которое в дальнейшем невозможно было перевести в состояние с низкой проводимостью импульсом напряжения с любыми допустимыми параметрами. В связи с этим необходимо было использовать более „аккуратные“, но и более сложные алгоритмы подачи напряжения при электроформовке. Такое поведение было характерно для структур с плазмохимическим диоксидом кремния даже без использования предварительного кипячения в воде. Однако, учитывая, что воздействие воды на поверхность свободного торца SiO<sub>2</sub> в ходе изготовления структур является неустраняемым фактором (например, при промывках после операций травления слоев и снятия фоторезиста), нельзя было исключать, что и этот эффект был связан именно с воздействием влаги. Это предположение было подтверждено тем, что введение операции вакуумного отжига структур (240°C в течение 30 min) непосредственно перед электроформовкой в одном с ней вакуумном цикле, позволило резко увеличить эффективность ее выполнения и на несколько порядков уменьшить вероятность возникновения электрических пробоев. Причиной такого результата могло быть именно удаление влаги из приповерхностных слоев плазмохимического диоксида кремния в изолирующей щели структуры в условиях вакуумного отжига.

### Эффект перераспределения электрического поля в изолирующей щели при поглощении влаги диэлектриком

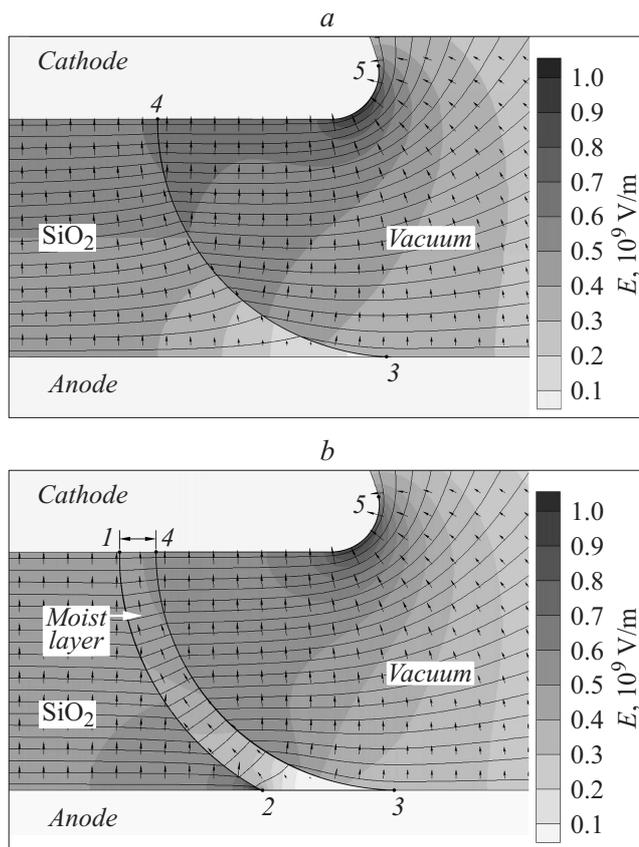
Все приведенные выше экспериментальные результаты: и уменьшение начальной проводимости при малых напряжениях, и уменьшение эффективности электроформовки, и увеличение вероятности электрического пробоя, — в структурах TiN-SiO<sub>2</sub>-W с плазмохимическим диоксидом кремния оказалось возможным объяснить с помощью одного физического механизма. Его можно назвать эффектом перераспределения электрического поля в изолирующей щели при образовании приповерхностного слоя SiO<sub>2</sub> с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Диоксид кремния, полученный плазмохимическим осаждением, является значительно более пористым в атомарном масштабе, чем полученный термическим окислением кремния. Это ясно не только из общих соображений (температура плазмохимического осаждения

составляла 380°C, а термического окисления — 850°C), но проявлялось и в заметно (в 3–4 раза) большей скорости травления плазмохимического SiO<sub>2</sub> в водных травителях, содержащих фтористоводородную кислоту, которые использовались при формировании изолирующей щели открытой „сэндвич“-МДМ-структуры. Поэтому в отличие от термического SiO<sub>2</sub> молекулы воды (из жидкости или из воздуха) могут легко проникать в плазмохимический диоксид кремния на относительно большую глубину от открытой поверхности в количестве, определяемом его пористостью. При высокой относительной диэлектрической проницаемости воды ( $\epsilon_p = 81$  [5]) это приводит к образованию на поверхности изолирующей щели „увлажненного“ слоя с повышенной эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Поскольку для диоксида кремния диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_m \sim 3.8$ , даже небольшие количества воды в нем могут заметно увеличить эффективное значение  $\epsilon$ , а наличие „пустых“ пор в SiO<sub>2</sub> (они имеют диэлектрическую проницаемость около 1) должно приводить к некоторому уменьшению  $\epsilon$ , которое в первом приближении можно не учитывать. Возникновение поверхностного диэлектрического слоя с повышенной проницаемостью приводит к перераспределению поля в изолирующей щели структуры в случае приложения к ней напряжения.

Распределение электрического поля находилось численным моделированием с использованием пакета программ ELCUT [6], который обеспечивает расчет электрических полей для двумерных моделей физических объектов методом конечных элементов и представление результатов расчета в графическом и табличном виде. Характерные результаты приведены на рис. 3. Учитывая отмеченный ранее изотропный характер травления диоксида кремния, профиль свободного торца диэлектрика представлялся в виде дуги окружности с радиусом, равным толщине  $d = 20$  nm (рис. 1, *a*) слоя SiO<sub>2</sub> с центром, расположенным в точке „острия“ катода, получающейся при пересечении его нижней и верхней поверхностей. Радиус скругления острия катода составлял 4 nm, обоснованием чего также являлось наблюдение профиля травления структуры в РЭМ. Считалось, что при поглощении влаги пористым диоксидом кремния образуется однородный по глубине поверхностный „увлажненный“ слой толщиной  $h$  (рис. 3, *b*), причем граница раздела „сухого“ и „влажного“ диэлектриков располагается внутри диоксида кремния эквидистантно от поверхности свободного торца. На рис. 3, *b* приведены характерные результаты расчета для параметров „увлажненного“ слоя ( $h = 3$  nm,  $\epsilon = 30$ ), которые обеспечивают хорошо выраженный эффект перераспределения электрического поля.

Как видно из сравнения рис. 3, *a* и 3, *b*, появление слоя с повышенной диэлектрической проницаемостью вызывает следующие изменения. Во-первых, увеличивается напряженность  $E$  поля вблизи анода под „увлажненным“ слоем диэлектрика (левее точки 2 на рис. 3, *b*) по сравнению с полем в объеме (глубине) диоксида



**Рис. 3.** Характерные результаты моделирования распределения электрического поля в открытой „сэндвич“-МДМ-структуре. Показаны эквипотенциали (тонкие линии), векторы напряженности поля и области с одинаковой напряженностью  $E$  поля (оттенки серого). *a* — без „увлажненного“ слоя. *b* — с „увлажненным“ слоем на поверхности свободного торца. Для  $\text{SiO}_2$  толщина слоя  $d = 20$  нм, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_m = 3.8$ . Для „увлажненного“ слоя: толщина  $h = 3$  нм, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 30$ . Напряжение на структуре 10 В.

кремния. В исходной же структуре (рис. 3, *a*) в этой области имеет место уменьшение  $E$  по сравнению с полем в глубине диэлектрика. Во-вторых, на участке поверхности изолирующей щели, близком к вертикали (под точкой 4), напряженность поля, наоборот, уменьшается, она уменьшается также в „увлажненном“ слое вблизи „клюва“ диэлектрика (между точками 2 и 3).

Эти особенности хорошо соответствуют наблюдавшимся в структурах с плазмохимическим (пористым) диоксидом кремния экспериментальным результатам. При выполнении электроформовки первая из них будет увеличивать вероятность развития электрического пробоя в диэлектрике структуры, а вторая должна приводить к тому, что для начала электроформовки, которая должна развиваться на поверхности изолирующей щели, будут требоваться большие значения приложенного напряжения, что, кроме того, повысит вероятность развития электрического пробоя. Вторая из них объясняет и

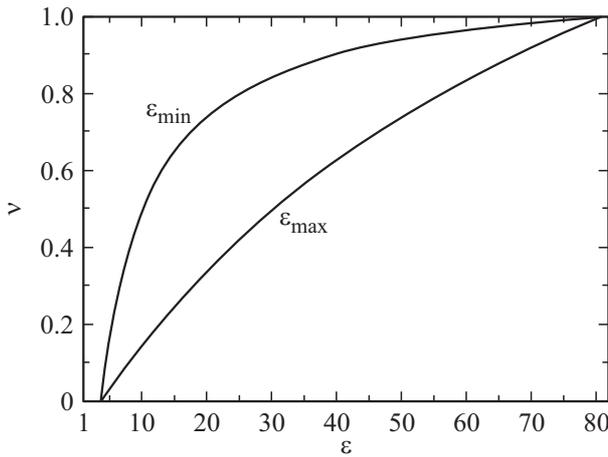
другой экспериментальный результат — смещение ВАХ, отражающих начальную проводимость, для структур с пористым диэлектриком в сторону больших напряжений: поскольку проводимость открытой „сэндвич“-МДМ-структуры обеспечивается по вертикальному участку поверхности изолирующей щели и далее сквозь „клюв“ диоксида кремния, для достижения тех же значений тока, а значит, и напряженностей электрического поля, требуются большие напряжения на структуре.

Понятно, что необходимым условием возникновения эффекта перераспределения электрического поля является наличие наклонного (в среднем) профиля свободного торца диэлектрика. Для строго вертикального профиля такой эффект наблюдаться не должен, т. е. даже при возникновении поверхностного слоя с повышенной диэлектрической проницаемостью распределение электрического поля в структуре не должно изменяться. Но при использовании жидкостного травления форма свободного торца диэлектрика в виде „клюва“ является неустраняемым фактором, поэтому в реальных структурах эффект должен работать всегда.

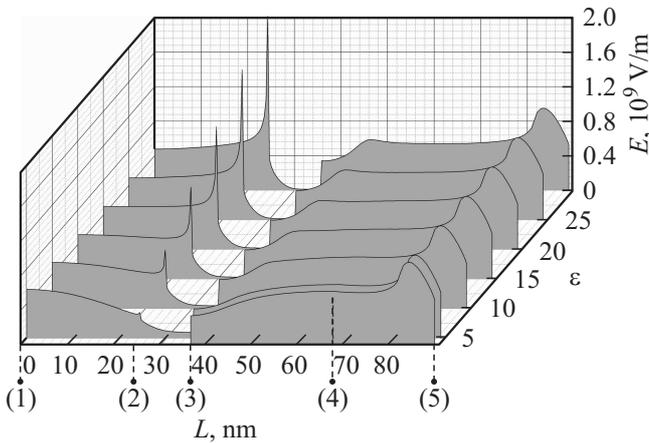
### Результаты численного моделирования электрических полей в изолирующей щели открытой „сэндвич“-МДМ-структуры

В модели предполагалось, что „увлажненный“ слой вблизи поверхности свободного торца можно представить в виде матричной смеси — наночастицы воды с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_p = 81$ , заполняющие поры в матрице  $\text{SiO}_2$ , имеющей значение  $\epsilon_m = 3.8$ . Такую неоднородную среду с точки зрения влияния на распределение электрического поля можно заменить макроскопически однородной средой с некоторой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , которую принято называть эффективной. Эффективную диэлектрическую проницаемость для реальной неоднородной среды рассчитать достаточно сложно, даже если знать геометрию пор, но можно оценить границы, в которых ее значения могут лежать, исходя, например, из формул Хашина-Штрикмана [7], полученных на основе вариационных принципов для смесей. В нашем случае такая оценка дает для различных значений относительной объемной концентрации  $\nu$  воды, вплоть до покрытия поверхности диэлектрика сплошной тонкой пленкой жидкости, границы, показанные на рис. 4.

Для количественной характеристики эффекта перераспределения электрического поля можно отслеживать напряженность  $E$  поля (во всех расчетах напряжение между катодом и анодом составляло 10 В) вдоль пути  $L$  между точками 1–2–3–4–5 (рис. 3) по границам раздела различных сред и, в частности, в некоторых из этих выделенных точек. Поскольку на границах раздела сред напряженность поля терпит разрыв, ее значения по разные стороны от границ будет отличаться. На



**Рис. 4.** Зависимости эффективной относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  смеси (вода в  $\text{SiO}_2$ ) от относительной объемной концентрации  $\nu$  воды.  $\epsilon_{\min}$  — граница минимальных значений,  $\epsilon_{\max}$  — граница максимальных значений.



**Рис. 5.** Рассчитанные зависимости локальной напряженности поля  $E$  от длины  $L$  пути вдоль контура 1–2–3–4–5 (рис. 3) по границам раздела сред для различных значений эффективной относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  „увлажненного“ слоя. На участке 1–2 — со стороны „сухого“  $\text{SiO}_2$ , на участке 3–4–5 — со стороны вакуума. Цифры в скобках — положение точек контура. Напряжение на структуре 10 В.

рис. 5 показан набор таких зависимостей для различных значений эффективной относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , причем на участке 1–2 приведено поле со стороны „сухого“ диоксида кремния, а на участке 3–4 — со стороны вакуума. Наиболее яркой особенностью данных рис. 5 является наличие максимума (острого пика) напряженности поля в точке 2, а также его значительный рост с увеличением  $\epsilon$ .

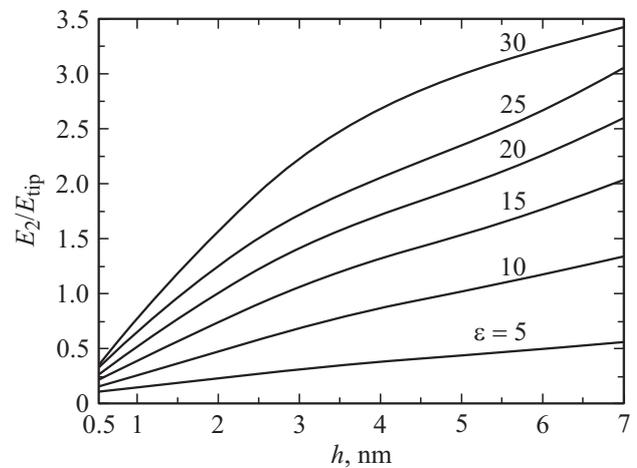
Первую из особенностей эффекта перераспределения поля — увеличение напряженности поля вблизи анода под „увлажненным“ слоем — количественно можно характеризовать значением напряженности  $E_2$  в точке 2 со стороны „сухого“ диэлектрика (рис. 3). При этом

целесообразно отнести ее к максимальному значению напряженности поля  $E_{tip}$ , возникающему на поверхности катода, большие величины которого связаны с малым радиусом кривизны его острия. На рис. 6 показаны зависимости этой величины от основных параметров „увлажненного“ слоя: толщины  $h$  и эффективной проницаемости  $\epsilon$ . Как видно, напряженность поля в точке 2 в широких диапазонах параметров значительно превышает даже максимальное поле на острие катода, что демонстрирует значительную выраженность этой особенности.

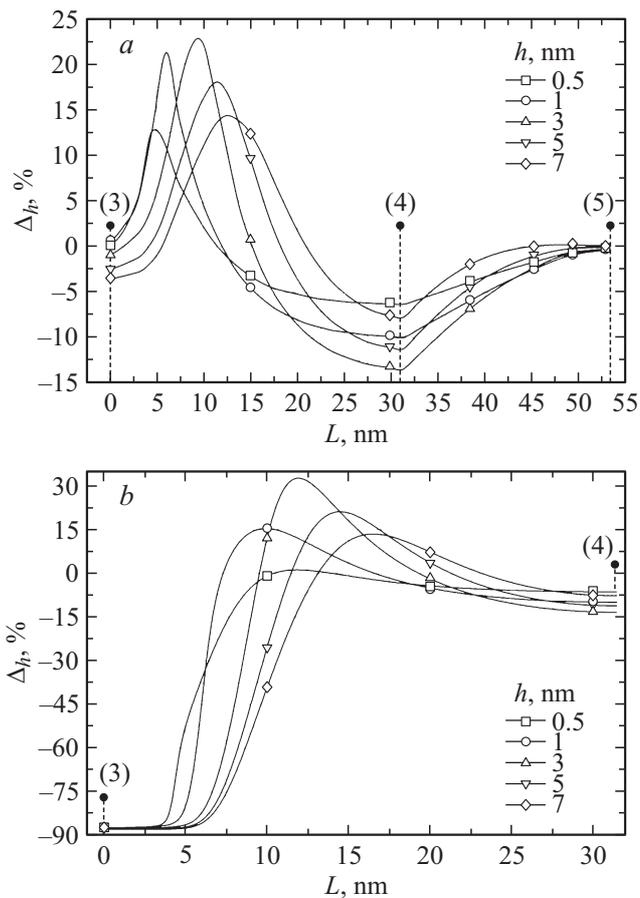
Второе проявление эффекта перераспределения электрического поля состоит в уменьшении его напряженности вдоль пути, по которому обеспечивается проводимость оторытой „сэндвич“-МДМ-структуры. Этот путь складывается из двух различных участков (рис. 3): в верхней части изолирующей щели — это близкая к вертикали поверхность свободного торца диэлектрика, а в нижней ее части — путь сквозь материал „кюлова“ диэлектрика. Перераспределение поля на обоих участках можно характеризовать относительным изменением напряженности поля:

$$\Delta_h(L) = \frac{E_h(L) - E_0(L)}{E_0(L)}, \quad (1)$$

где  $L$  — длина пути, отсчитываемая вдоль контура 3–4–5 (рис. 3), начиная от точки 3,  $E_0(L)$  — напряженность поля для случая  $h = 0$  и  $\epsilon = 3.8$ , т.е. когда отсутствует „увлажненный“ слой, а  $E_h(L)$  — соответствующая напряженность поля для случая  $h > 0$  и  $\epsilon = 30$  (расчеты выполнялись только для одного фиксированного значения  $\epsilon$ ). Поскольку напряженность поля на границе диэлектрика (свободном торце) претерпевает разрыв, значения в соответствии с (1) рассчитывались в двух вариантах: и со стороны вакуума (рис. 7, а), и со стороны диэлектрика (рис. 7, б). Первый вариант



**Рис. 6.** Рассчитанные зависимости отношения напряженностей  $E_2$  электрического поля в точке 2 (рис. 3) и в точке максимума поля на катоде  $E_{tip}$  от толщины  $h$  „увлажненного“ слоя при различных значениях его эффективной относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .



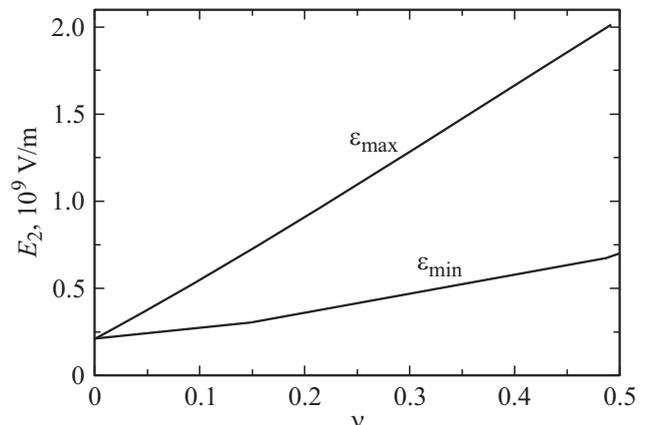
**Рис. 7.** Зависимости относительного изменения  $\Delta_h(L)$  напряженности электрического поля от длины пути вдоль контура между точками 3–4–5 (рис. 3) для различных значений толщины  $h$  „увлажненного“ слоя с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 30$ . Цифры в скобках — положение точек контура. *a* — со стороны вакуума, *b* — со стороны „увлажненного“ слоя диэлектрика.

имеет смысл рассматривать, поскольку есть основания предполагать, что в случае электроформовки она может происходить за счет эмиссии электронов с катода в вакуум, соответственно данные приведены для всего контура между точками 3–4–5, включая границу катода с вакуумом. Во втором варианте, соответствующем механизму проводимости только по диэлектрику, смысл имеют значения внутри диоксида кремния, т.е. только вдоль свободного торца между точками 3–4.

На рис. 7 зависимости  $\Delta_h(L)$  представлены для различных значений  $h$ . Следует обратить внимание на то, что эффект перераспределения электрического поля имеет максимум по толщине „увлажненного“ слоя, причем для выбранных параметров профиля изолирующей щели этот максимум лежит вблизи  $h = 3$  nm. Это, в частности, послужило основанием того, что на рис. 3, иллюстрирующем выраженный эффект, приведены распределения  $E$  именно для этого значения толщины  $h$ . Наличие максимума эффекта перераспределения поля по толщине

слоя с повышенной диэлектрической проницаемостью имеет понятное объяснение — он соответствует состоянию наибольшей неоднородности структуры вблизи поверхности изолирующей щели, с чрезмерным увеличением  $h$  эта неоднородность начинает сглаживаться. Представленные на рис. 7 данные дают количественные оценки уменьшения напряженности поля по сравнению с вариантом отсутствия „увлажненного“ слоя на почти вертикальном участке свободного торца (вблизи точки 4) как со стороны вакуума (рис. 7, *a*), так и со стороны диэлектрика (рис. 7, *b*) и в области „кюва“ внутри (вблизи точки 3) „увлажненного“ слоя. Как видно, уменьшения полей составляют десятки процентов. Именно эти участки определяют проводимость структуры в целом, поэтому можно ожидать соответствующего по величине сдвига ВАХ в сторону больших напряжений, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для изменения величины  $U_{10}$ .

Все рассмотренные оценки напряженностей поля существенно зависят от принятой величины эффективной относительной диэлектрической проницаемости „увлажненного“ слоя, которая неизвестна точно и может меняться в достаточно широких пределах (рис. 4). На рис. 8 в качестве примера показан соответствующий диапазон возможных изменений напряженности поля в точке 2 (рис. 3, *b*) со стороны „сухого“ диэлектрика. Следует обратить внимание также на то, что практически объемные концентрации воды в „увлажненном“ слое вряд ли могут превышать значение  $\nu = 0.1$ . Но даже в этом случае, как видно из рисунка, эффект увеличения напряженности поля  $E_2$  по сравнению со значением при  $\nu = 0$  может достигать десятков процентов, что безусловно должно быть заметно в условиях выполнения электроформовки и действительно наблюдалось в соответствующих экспериментах, обсуждавшихся выше.



**Рис. 8.** Зависимости напряженности электрического поля  $E_2$  в точке 2 (рис. 3) от относительной объемной концентрации  $\nu$  воды в матрице диоксида кремния для максимального  $\epsilon_{\max}$  и минимального  $\epsilon_{\min}$  значений относительной диэлектрической проницаемости „увлажненного“ слоя при его толщине  $h = 3$  nm. Напряжение на структуре 10 V.

## Заключение

В работе показано, что обнаруженные экспериментально изменения электрических характеристик при воздействии влаги на открытые „сэндвич“-МДМ-структуры TiN-SiO<sub>2</sub>-W с плазмохимическим диоксидом кремния: смещение ВАХ в сторону больших напряжений, уменьшение эффективности электроформовки и увеличение вероятности электрического пробоя могут быть связаны с образованием на поверхности свободного торца диэлектрического слоя, обогащенного молекулами воды из-за значительной пористости плазмохимического диоксида кремния. Моделирование структуры с „увлажненным“ слоем, имеющим повышенную относительную диэлектрическую проницаемость на поверхности изолирующей щели, выявило значительный эффект перераспределения электрического поля в сравнении с вариантом отсутствия такого слоя. Причем перераспределение поля качественно имеет как раз такой характер, который должен приводить к наблюдаемым изменениям электрических характеристик: при появлении „увлажненного“ слоя образуются область с повышенной напряженностью поля в слое „сухого“ диэлектрика вблизи анода и напряженность поля уменьшается в области поверхности свободного торца и „клюва“ диэлектрического слоя. Количественные оценки при реальных значениях толщины и диэлектрической проницаемости „увлажненного“ слоя также не противоречат наблюдаемому экспериментально смещению ВАХ (порядка десятков процентов).

Таким образом, эффект перераспределения электрического поля при поглощении влаги пористым слоем диэлектрика действительно может быть причиной наблюдаемых в экспериментах изменений электрических характеристик как в качественном, так и в количественном отношении.

## Список литературы

- [1] Валиев К.А., Левин В.Л., Мордвицев В.М. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 11. С. 39–44.
- [2] Мордвицев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии 2009. Т. 4. № 1–12. С. 174–182.
- [3] Мордвицев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии 2009. Т. 4. № 1–2. С. 183–191.
- [4] Мордвицев В.М., Шумилова Т.К. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 122–133.
- [5] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [6] <http://elcut.ru>
- [7] Hashin Z., Shtrikman S. // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 3125–3131.