

05

Оценка механических напряжений в тонкопленочных структурах с сегнетоэлектрическими пленками цирконата—титаната свинца

© И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Н.Г. Хосина, В.П. Афанасьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный
электротехнический университет „ЛЭТИ“
E-mail: petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2003 г.

Анализ предложенной модели механических напряжений, действующих на сегнетоэлектрическую пленку в тонкопленочной конденсаторной структуре Si-SiO₂-Pt-PZT-Pt, показал, что в большинстве случаев тонкие пленки PZT толщиной 100–200 nm, использующиеся для создания элементов репрограммируемых сегнетоэлектрических запоминающих устройств, сохраняющих информацию при отключении питания (NVFRAM), подвергаются воздействию растягивающих механических напряжений. Предполагается, что замена растягивающих механических напряжений на сжимающие в пленках PZT приведет к повышению стабильности работы устройств памяти.

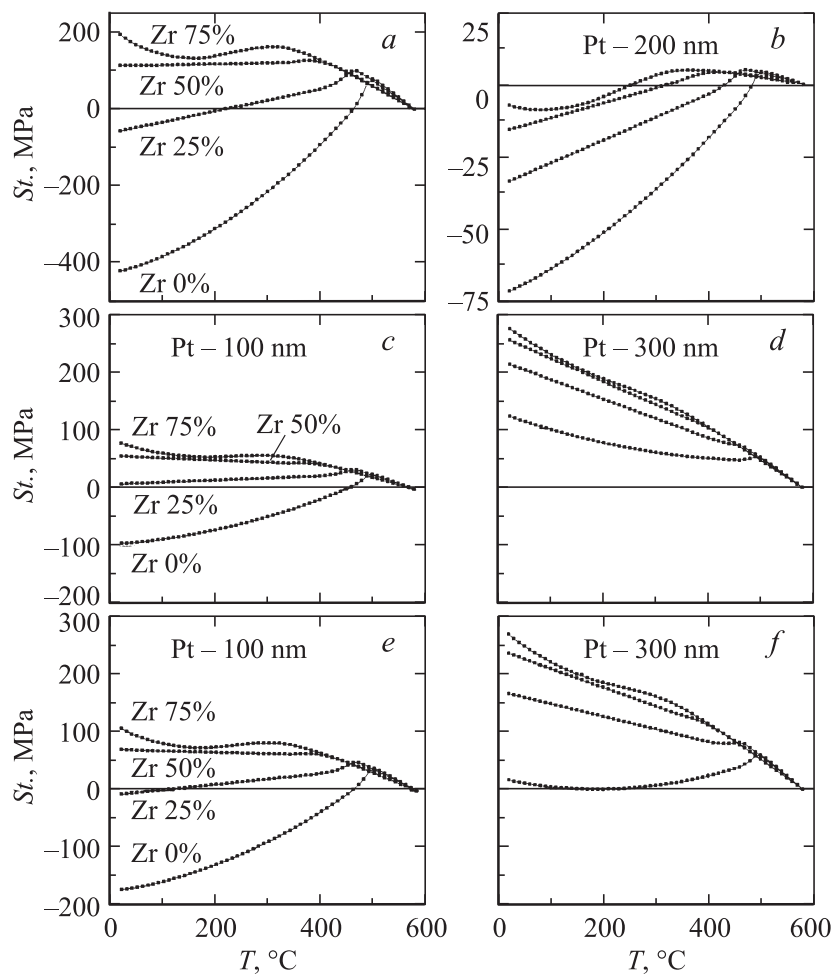
В последнее десятилетие тонкие сегнетоэлектрические пленки Pb (Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) находят все большее применение в микроэлектронике для создания устройств неразрушаемой памяти при отключенном питании (NVFRAM) с высокой плотностью записи информации [1–3]. Для организации их массового производства необходимо решить проблему деградации физических параметров, которую обычно связывают со структурными нарушениями (включениями инородных фаз, диффузионными процессами, электрическими дефектами и т.д.) и кристаллическим несовершенством (ростовая ориентация и степень текстурированности, размер зерен и их распределение по размерам) сегнетоэлектрического слоя [4–6]. При выборе оптимального состава сегнетоэлектрической пленки и ее ориентации, соотношения толщин PZT, электродов и других слоев вклад механических напряжений обычно не учитывают. Между тем он может быть значительным [7]

и способен оказывать существенное влияние на деградационные характеристики тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора [8]. Однако экспериментальные данные о роли механических напряжений в тонких поликристаллических слоях PZT в литературе практически отсутствуют. Целью настоящей работы являлась оценка величины сжимающих или растягивающих механических напряжений в тонких пленках PZT толщиной 100–200 нм в многослойной тонкопленочной системе SiO₂–Pt–PZT–Pt, сформированной на кремниевой подложке.

Для анализа механических напряжений мы предположили, что они в основном связаны с различием в значениях температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки [7–9]. Это означает, что мы рассматриваем сегнетоэлектрические пленки с мелкокристаллической структурой, которые наиболее часто встречаются при осаждении пленок PZT на кремниевые подложки. В этом случае механические напряжения при температуре ее осаждения или кристаллизации отсутствуют, а возможные деформации, связанные с рассогласованием кристаллических решеток, релаксируют на границах зерен, а потому незначительны. Тогда для определения механических напряжений может быть использована хорошо известная формула [10]:

$$\sigma = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \int_{T_{anneal}}^{T_0} (\alpha_f - \alpha_s) dT, \quad (1)$$

где α_f и α_s — коэффициенты линейного расширения пленки и подложки соответственно, E_f — модуль Юнга, ν_f — коэффициент Пуассона, T_{anneal} — температура кристаллизации пленки, T_0 — температура измерения при расчете механических напряжений в пленках. При расчете механических напряжений нами были использованы данные о температурных коэффициентах линейного расширения для объемных поликристаллических образцов PZT различного состава [11]. Это позволило рассчитать механические напряжения для упрощенной системы Si–PZT, когда толщина сегнетоэлектрической пленки значительно превышает суммарную толщину нижнего электрода, двуокиси кремния SiO₂ и других слоев многослойной композиции, и удовлетворительно описать экспериментально полученные в [9] температурные зависимости $\sigma(T)$ для пленок PZT с различным соотношением Zr/Ti [8] (см. рисунок, а). Хорошо видно, что характер механического воздействия на сегнетоэлектрик со стороны кремниевой подложки ($\alpha = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$)



Расчет механических напряжений, действующих на тонкие пленки $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ в структуре Si-PZT (a) и в структуре Si-SiO₂-Pt-PZT-Pt при толщине слоев SiO₂ 300 nm (c-f) и 1000 nm (b).

сильно зависит от состава PZT пленок, в которых сжатие сменяется растяжением по мере увеличения содержания Zr в твердом растворе.

Иная ситуация складывается в многослойных тонкопленочных структурах Si-SiO₂-Pt-PZT-Pt, предназначенных для устройств NVFRAM, в которых толщина текстурированных сегнетоэлектрических пленок (100–200 nm) оказывается соизмеримой с толщиной слоев электродов, материалом для которых, как правило, служит платина, и SiO₂. Поэтому влияние последних на знак и величину механических напряжений в PZT слое, а стало быть и на ориентацию поляризации и доменную структуру, будет значительным. Низкие, в сравнении с PZT, значения α для SiO₂ ($\alpha = 0.55 \cdot 10^{-6} \text{ grad}$) будут приводить к дополнительному сжатию сегнетоэлектрической пленки со стороны SiO₂. Напротив, платиновые электроды, у которых температурный коэффициент линейного расширения на порядок выше ($\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$), оказывают растягивающее действие. Суммарное дополнительное воздействие на PZT слой будет определяться конкуренцией сил со стороны SiO₂ и Pt слоев и зависеть от соотношения их толщин.

В [12] было показано, что сжимающие напряжения, действующие на $\langle 100 \rangle$ -ориентированную пленку титаната свинца, приводят к переориентации спонтанной поляризации в направлении, нормальном к плоскости подложки, в которой возможно существование лишь 180-градусной доменной структуры. Подобная взаимная конфигурация пленки и доменной структуры максимально выгодна для устройств памяти, поскольку при подаче электрического импульса с относительно невысокой амплитудой (коэрцитивное поле при переключении 180-градусных доменов обычно ниже, чем при переключении 90-градусных доменов) в пленке переключается максимально возможный заряд, а сама петля гистерезиса принимает форму, близкую к прямоугольной. Аналогичная ситуация будет наблюдаться также и в тетрагональных пленках PZT, находящихся в состоянии сжатия. Кроме того, можно полагать, что в таких пленках с 180-градусной доменной структурой деградационные характеристики, такие как усталость и старение, будут минимальными. Оптимальные составы PZT в этом случае определяются минимальными значениями коэрцитивных полей, что характерно для твердых растворов, прилегающих к морфотропной фазовой границе [13].

Однако с практической точки зрения наибольший интерес представляют ромбоэдрические PZT пленки (с высоким содержанием Zr), у которых спонтанная поляризация ориентирована в $\langle 111 \rangle$ -направлении.

Это связано с тем, что PZT пленки, выращенные на кремниевых подложках, как правило, повторяют $\langle 111 \rangle$ -ориентацию нижнего платинового электрода, и в таких пленках, в состоянии сжатия, спонтанная поляризация будет также ориентирована нормально к подложке. Проблемой является формирование таких пленок в условиях сжимающих напряжений, поскольку в большинстве случаев они подвержены силам растяжения (см. рисунок, *a*).

Для расчета температурных зависимостей механических напряжений, действующих на тонкий слой (100–200 nm) сегнетоэлектрика в многослойной структуре Si–SiO₂–Pt–PZT–Pt, температурный коэффициент линейного расширения тонкопленочной системы SiO₂–Pt–PZT–Pt (α_{fm}) с учетом толщин каждого из слоев был представлен в виде

$$\alpha_{fm} = \frac{\alpha_{PZT}d_{PZT} + \alpha_{Pt}d_{Pt} + \alpha_{SiO_2}d_{SiO_2}}{d_{PZT} + d_{Pt} + d_{SiO_2}}. \quad (2)$$

Аналогично вычислялись значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона, которые затем подставлялись в (1).

Расчеты проводились при толщине слоя SiO₂ 300 nm и изменении суммарной толщины Pt электродов от 100 до 300 nm для слоев PZT толщиной 200 nm (см. рисунок, *c–d*) и 100 nm (*e–f*) и температуре формирования перовскитовой фазы PZT пленок 580°C [12]. Видно, что при выбранных стандартных толщинах всех слоев структуры сегнетоэлектрические пленки как тетрагональных, так и ромбоэдрических составов (кроме составов, близких к титанату свинца) находятся под действием сил растяжения, что является нежелательным для устройств памяти. Уменьшение толщины сегнетоэлектрического слоя и увеличение толщины электродов приводит к росту растягивающих напряжений.

Выходом из сложившейся ситуации может быть использование более толстых слоев двуоксида кремния. Например, при толщине SiO₂, равного 1000 nm (толщины Pt — 200 nm, PZT — 100 nm) (см. рисунок, *b*), видно, что пленки PZT (в том числе и ромбоэдрических составов) находятся в состоянии сжатия. Для подтверждения представленных расчетов было бы целесообразно провести серию экспериментов с пленками PZT разного состава и толщины, сформированными на кремниевых подложках с „толстыми“ слоями SiO₂, и провести сравнительную оценку стабильности полученных тонкопленочных структур.

Предложенная в работе модель и проведенная на ее основе оценка влияния механических напряжений на свойства PZT пленок указывают

на реальную возможность формирования в них только 180° -доменной структуры путем увеличения толщины слоя SiO_2 . Это позволит сформировать пленки цирконата-титаната свинца, обладающие прямоугольными петлями гистерезиса, минимальными переключающими полями, более устойчивые к процессам усталости и старения. Такие пленки могут быть успешно использованы в микроэлектронных устройствах с неразрушаемой памятью NVFRAM.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01–02–17–799) и грантом Министерства образования РФ (Е02–3.4–4–89).

Список литературы

- [1] *Scott J.F., Paz de Araujo C.A.* // Science. 1989. V. 246. P. 1400–1405.
- [2] *Scott J.F.* // Ferroelectrics Rev. 1998. V. 1. N 1. P. 1–129.
- [3] *Kim S.-H., Koo C.Y., Ha S.-M.* et al. // Integr. Ferroelectrics. 2002. V. 48. P. 139–147.
- [4] *Ramesh R., Chan W.K., Wilkens B.* et al. // Integr. Ferroelectrics. 1992. V. 1. N 1. P. 1–15.
- [5] *Auciello O.* // Integr. Ferroelectrics. 1997. V. 15. P. 211–220.
- [6] *Pronin I.P., Kaptelev E.Yu., Tarakanov E.A.* et al. // Integr. Ferroelectrics. 2002. V. 49. P. 285–294.
- [7] *Spierings G.A.C.M., Dormans G.J.M., Moors W.G.J.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 1926–1933.
- [8] *Пронин И.П., Гольцев А.В., Каптелов Е.Ю.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 9. С. 1685–1690.
- [9] *Bruchhaus R., Pitzer D., Schreiter M.* et al. // J. of Electroceramics. 1999. V. 3. N 2. P. 151–162.
- [10] *Thornton J.A., Hoffman D.W.* // Thin Solid Films. 1989. V. 171. P. 5–31.
- [11] *Shirane B.G., Suzuki K., Takeda A.* // J. of Phys. Soc. of Japan. 1952. V. 7. N 1. P. 12–18.
- [12] *Iijima K., Tomita Y., Takayama R.* et al. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 1. P. 361–367.
- [13] *Wang Z.-J., Karibe I., Yan L.J.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. N 11A. P. 6658–6663.