

Структура пленок $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$, полученных химическим осаждением из растворов при кристаллизации на подслое

© О.М. Жигалина, К.А. Воротилов*, А.С. Сигов*, А.С. Кумсков

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

* Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),
119454 Москва, Россия

E-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии, микроскопии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа изучена структура пленок титаната бария-стронция, нанесенных на Si–SiO₂–Ti–Pt подложки методом химического осаждения из растворов при кристаллизации на подслое.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 04-02-16804).

PACS: 68.37.Lp, 68.37.Yz, 68.55.-a

1. Введение

Пленки титаната бария-стронция (ТБС) целесообразно использовать в качестве материала с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k) в микроэлектронной индустрии при переходе к топологическим нормам 90 nm и менее [1].

Предварительные исследования [2,3] показали, что основным фактором, определяющим электрофизические свойства, является микроструктура пленки, которая в свою очередь зависит от условий кристаллизации (температуры, длительности отжига, последовательности отжига слоев). Цель настоящей работы состоит в исследовании микроструктуры пленок ТБС, кристаллическую структуру которых формировали путем нанесения и предварительного отжига подслоя того же материала.

2. Методика эксперимента

Пленки ТБС — $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ — были получены золь-гель-методом при нанесении пленкообразующих растворов алколюлятов металлов (процесс применялся для создания тонкого подслоя на поверхности платинового электрода), а также растворов, модифицированных 2-этилгексановой кислотой (процесс применялся для формирования основного объема пленки). Методики приготовления пленкообразующих растворов описаны в работе [4]. Толщина пленок составляла около 150 nm. Подложками служили структуры Si–SiO₂ (300 nm)–Ti (10 nm)–Pt (100 nm).

Кристаллизация пленок проводилась на тонком подслое толщиной около 30 nm. После нанесения подслоя отжигался в следующих режимах: 500°C/20 min, 600°C/20 min, 700°C/20 min, 700°C/95 s. На отожженный подслоя наносился основной слой толщиной около 120 nm, кристаллизация которого проводилась при температуре 700°C в течение 20 min.

Структурные исследования выполнялись методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Philips EM-430 ST при ускоряющем напряжении 200 kV, а также методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра Rigaku на излучении $\text{CuK}\alpha$.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены изображение структуры и дифракционная картина от пленки, выращенной на подслое, отожженной при 500°C. Известно, что кристаллизация пленок ТБС начинается при температуре 550°C [2]. Таким образом, подслоя в данном случае не был полностью кристаллизован.

Пленка имеет зеренную структуру в областях, прилегающих к платиновому электроду. Размер некоторых

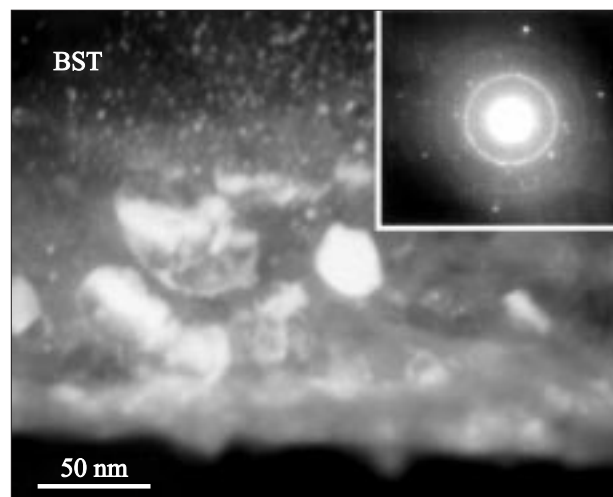


Рис. 1. Структура пленки ТБС, кристаллизованной на подслое, отожженной при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 20 min. Темнопольное изображение и дифракционная картина.

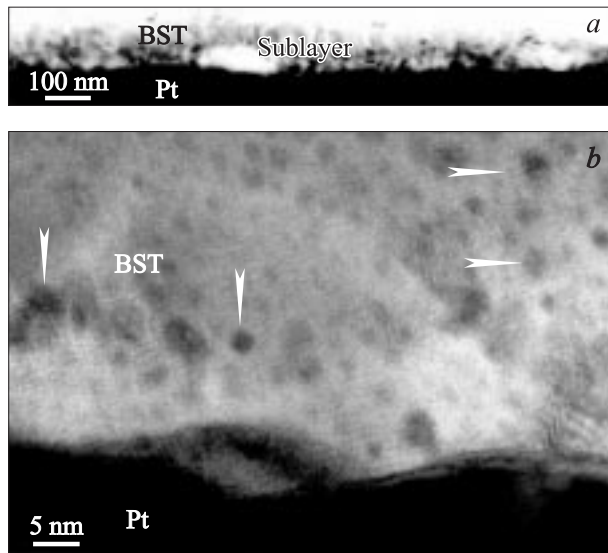


Рис. 2. Структура пленки ТБС, кристаллизованной на подслое, отожженном при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 20 min. *a* — общий вид, *b* — область, прилегающая к Pt-электроду.

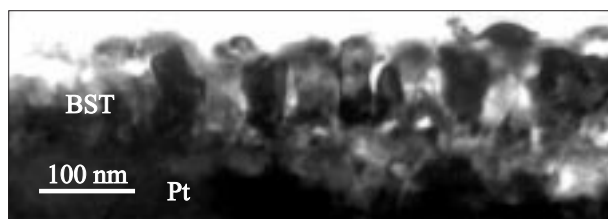


Рис. 3. Структура пленки ТБС, кристаллизованной на подслое, отожженном при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 20 min.

зерен достигает 50 nm. В верхней части пленки различаются мелкие кристаллы размером 5–10 nm. Данные РСА показали отсутствие преимущественной ориентации зерен.

Исследование поперечного среза пленки, полученной на подслое, кристаллизованном при температуре 600°C в течение 20 min, показало (рис. 2, *a*), что в сечении пленки различаются две зоны: зона равноосных кристаллов, прилегающая к платиновой подложке (ее толщина ≈ 30 nm), и зона столбчатых зерен (ее толщина ≈ 80 –100 nm). До сих пор столбчатые зерна не наблюдались в пленках ТБС, выращенных методом химического осаждения из растворов. На границе раздела с Pt-электродом присутствуют мелкие кристаллы сферической формы, т.е. кристаллизация подслоя на некоторых участках не завершена (рис. 2, *b*). При этом рост кристаллов начинается как на подложке, так и в объеме пленки.

Структура пленки, выращенной на подслое, отожженном при температуре 700°C в течение 20 min, отличается только степенью завершенности процесса кристаллизации слоев: подслоем закристаллизован полностью,

верхний слой представляет собой ярко выраженные столбчатые зерна (рис. 3).

При кристаллизации пленок, выращенных на подслое, отожженном при температуре 700°C в течение 95 s в процессе быстрого термического отжига (БТО), пленка частично отслаивалась от платиновой подложки, образуя „арки“. Это свидетельствует о возникновении значительных сжимающих механических напряжений в результате термоудара в процессе БТО. При этом в поперечном сечении формируется структура, состоящая из трех зон: зона подслоя с равноосными кристаллами (толщиной 20–30 nm), столбчатые зерна (50–80 nm) и верхняя зона равноосных кристаллов (20–30 nm). На отдельных участках верхний слой и зона столбчатых зерен не успевают сформироваться полностью. В этих местах наблюдалось присутствие мелких сферических зародышей размером 2–10 nm.

Текстурные исследования пленок ТБС показали, что при кристаллизации на подслое, отожженном при 600 – 700°C , в образцах присутствуют две группы зерен: хаотически ориентированные и зерна с острой текстурой $\{100\}$, угол разориентировки зерен лежит в пределах 10° . Аналогичные результаты были получены и для образцов, подвергнутых БТО.

4. Заключение

Обнаружены следующие закономерности кристаллизации пленок ТБС на подслое различной степени кристалличности.

1) Процесс кристаллизации пленок ТБС идет через образование зародышей как на границе раздела с подложкой, так и в образце пленки.

2) При доминировании процесса зародышеобразования в объеме при использовании двух слоев с различной скоростью кристаллизации формируются сферические кристаллиты размером около 20 nm с неоднородной структурой по объему (процесс с подслоем после отжига при 500°C).

3) Использование подслоя, кристаллизованного при температурах 600 – 700°C , увеличивает число центров кристаллизации на границе раздела (сферические зерна размером 20–30 nm), что приводит к образованию ранее не наблюдаемой в подобных пленках столбчатой структуры с размером зерен 50–80 nm. При этом в части объема формируется текстура $\{100\}$ с углом разориентировки менее 10° . Степень завершенности кристаллизации всего объема определяется однородностью кристаллической структуры подслоя (увеличивается с ростом температуры и длительности отжига подслоя). В случае БТО наблюдается увеличение механических напряжений, которые приводят к локальному отслаиванию пленок от Pt-электрода.

Авторы выражают благодарность Н.Б. Дьяконовой за помощь при проведении рентгеноструктурного анализа пленок.

Список литературы

- [1] S. Ezhilvalavan, Tseung-Yuen Tseng. *Mater. Chem. Phys.* **65**, 227 (2000).
- [2] P.V. Burmistrova, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, D.N. Zakharov, O.M. Zhigalina. *Ferroelectrics* **286**, 205 (2003).
- [3] К.А. Воротилов, Л.С. Коханчик, А.С. Сигов. *Микросистемная техника* **6**, 2 (2002).
- [4] К.А. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.S. Sigov. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **16**, 109 (1999).