

06,13

## Влияние материала подложки на структуру и электрофизические свойства тонких пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

© М.С. Афанасьев<sup>1</sup>, Д.А. Киселев<sup>1,2,¶</sup>, С.А. Левашов<sup>1</sup>, В.А. Лузанов<sup>1</sup>,  
А.Э. Набиев<sup>3</sup>, В.Г. Нарышкина<sup>1</sup>, А.А. Сивов<sup>1</sup>, Г.В. Чучева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан

¶ E-mail: dm.kiselev@gmail.com

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2017 г.)

Методом высокочастотного распыления получены тонкие пленки  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  на  $(111)Pt/(100)Si$  и  $SiO_x/(100)Si$  подложках. Установлено, что подслои платины оказывает влияние на значения шероховатости, средний размер зерен и величину локальной поляризации в тонких пленках  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ . Обсуждаются возможные механизмы полученных результатов, связанных с проводимостью межзеренных границ и природой взаимодействия сегнетоэлектрической пленки с подложкой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-07-00665 и 16-07-00666) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45792.320

### 1. Введение

Гетероструктуры, где в качестве диэлектрика используется тонкая сегнетоэлектрическая пленка, представляют особый интерес для создания на их основе нового поколения элементной базы современной электроники, в частности, энергонезависимых перепрограммируемых запоминающих устройств и перестраиваемых конденсаторных элементов с высокой емкостью [1,2]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования гетероструктур, где в качестве диэлектрика используется тонкая сегнетоэлектрическая пленка  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  [3–5].

Целью работы является изучение влияния материала подложки на структуру и электрофизические свойства тонких сегнетоэлектрических пленок состава  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST).

### 2. Методы получения и исследования

Сегнетоэлектрические пленки формировались методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени на экспериментальной установке ПЛАЗМА-50СЭ. Конструкция и описание установки изложены в [6]. Пленки получали путем распыления керамической мишени в низкотемпературной плазме кислорода ( $O_2$ ), переводя компоненты мишени в газовую фазу (пленкообразующую среду) с последующей конденсацией пленкообразующей среды на подложку. Методика напыления пленок заключалась в следующем. На на-

греватель закрепляли подложку размером  $10 \times 10$  мм при помощи держателя, выполненного из нержавеющей стали толщиной 0.3 мм. Герметично закрывали рабочую камеру. Камера откачивалась форвакуумным насосом НВР-16 ДМ до остаточного давления 1.0 Па. Затем в камеру подавался медицинский кислород марки ОСЧ до достижения в камере остаточного давления 60.0 Па. Контроль остаточного давления осуществлялся автоматически с помощью системы регулятора расхода газа РРГ-3 с точностью  $\pm 0.01$  Па. Контроль и поддержание температуры подложки осуществлялся автоматически при помощи микропроцессорного измерителя ТРМ-101 с точностью  $\pm 5^\circ C$ . Подложку нагревали до  $400^\circ C$  и выдерживали при этой температуре 15 мин. Далее включали блок питания ВЧ-генератора, и в рабочем объеме зажигалась кислородная ВЧ-плазма.

Процесс получения пленок включал два этапа. На первом этапе проводили непосредственно процесс напыления в плазме кислорода. Второй этап заключался в термообработке пленки в атмосфере кислорода. Для этого выключали ВЧ-генератор, закрывали вакуумный вентиль и увеличивали давление кислорода в камере до 100 Па. Затем подложку охлаждали до комнатной температуры в течение 2 ч. Длительность процесса напыления сегнетоэлектрических пленок составляла 30 мин, рабочее давление кислорода 60 Па, мощность катод–анод 290 Вт и температура подложки в процессе напыления  $620^\circ C$ .

В результате получены тонкие пленки BST на  $(111)Pt/(100)Si$  и  $SiO_x/(100)Si$  подложках. В процессе

формирования пленок контролировалось оптическое излучение ВЧ-плазмы. Методика проведения измерений изложена в [7]. Излучение регистрировали монохроматором МДР-23 с ФЭУ-100 в интервале длин волн 200–800 nm.

Фазовый состав пленок проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в геометрии параллельного пучка. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Фокус — линейчатый. Ширина пучка 0.2 mm. Режим съемки — 40 kV–40 mA. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Вторичный монохроматор не использовали. Схема измерения —  $2\theta$ – $\theta$  сканирование с шагом 0.02, детектор — 1D LynxEye. Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программы EVA (Bruker-AXS) и базы данных ICDD в формате PDF-2.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) гетероструктур на основе BST измерялись при комнатной температуре на компьютеризированной установке с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A [8]. Частота измерительного сигнала 100 kHz с амплитудой 25 mV. Регистрировались зависимости емкости  $C$  образцов  $\text{Au}/\text{BST}/\text{SiO}_x/(100)\text{Si}$  (МДП-структура) от напряжения смещения, изменяющегося от  $-20\text{ V}$  до  $+20\text{ V}$  (прямой ход) и от  $+20\text{ V}$  до  $-20\text{ V}$  (обратный ход) с дискретностью 10 mV и скоростью считывания показаний приборов 3 point/s. Для гетероструктуры  $\text{Au}/\text{BST}/(111)\text{Pt}/(100)\text{Si}$  (МДМ-структура) напряжение смещения изменялось от  $-10\text{ V}$  до  $+10\text{ V}$  и обратно, с шагом 10 mV при скорости считывания показаний приборов 3 point/s.

Визуализация поверхности, процесс локальной поляризации и регистрация сигнала поверхностного потенциала выполнены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Asylum Research, США) в полуконтактном, контактном (процесс поляризации) режимах и методе Зонда Кельвина. При сканировании использовались кантилеверы марки Asyelec-01. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр излучения плазмы, фиксируемый в процессе напыления пленок BST. Характерной особенностью данного спектра является то, что можно воспроизводимо выращивать пленки сегнетоэлектрических материалов с заданными кристаллохимическими параметрами.

Из рис. 2 видно, что обе пленки, синтезированные на разные типы подложки, однофазные и поликристаллические. Изменение соотношения интенсивности пиков по

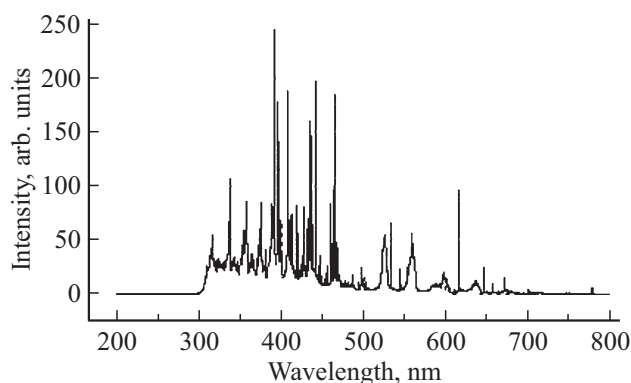


Рис. 1. Спектр излучения плазмы.

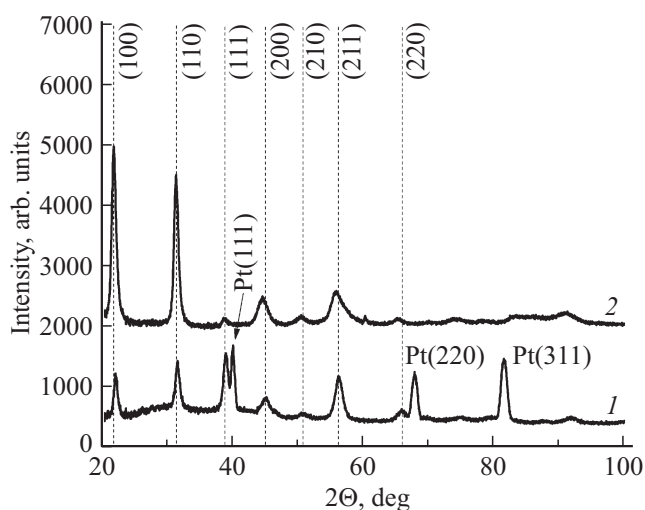
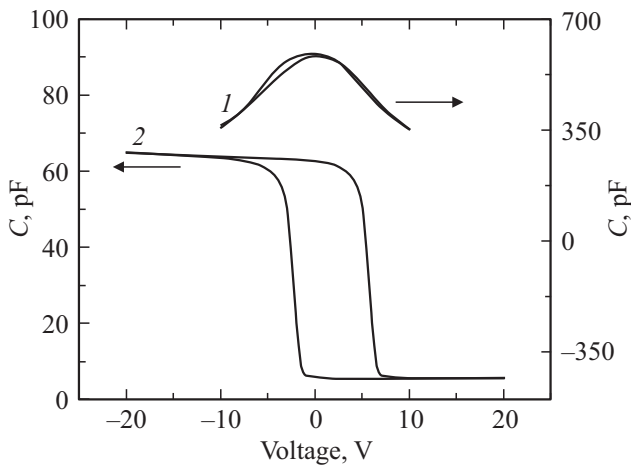


Рис. 2. Дифрактограммы гетероструктур  $\text{BST}/(111)\text{Pt}/(100)\text{Si}$  (1) и  $\text{BST}/\text{SiO}_x/(100)\text{Si}$  (2) при комнатной температуре.

сравнению со штрих-диаграммой, по-видимому, свидетельствует о формировании текстуры. Согласно данным структурного анализа пленки демонстрируют состав  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ . В то же время для пленки BST, синтезированной на платинированную кремниевую подложку, характерна одинаковая интенсивность рефлексов (рис. 2, кривая 1), тем самым можно говорить о „наследовании“ ориентации подложки в процессе синтеза пленок BST.

Измеренные данные ВФХ МДМ-структуры представлены на рис. 3, кривая 1. Полученная в ходе измерений емкость варьируется от 350 pF до 550 pF. График ВФХ имеет симметричный вид относительно оси абсцисс, отдаленно напоминающий отрицательную квадратичную функцию, максимальное значение емкости — при 0 V. При достижении напряжений смещения  $-10\text{ V}$  и  $+10\text{ V}$  емкость принимает минимальное значение 350 pF. В области отрицательных напряжений присутствует слабо выраженный петля гистерезиса.

Емкость МДП-структуры (рис. 3, кривая 2) варьируется от 5.6 pF до 65 pF. График ВФХ имеет хорошо выраженную петлю гистерезиса, направленную против



**Рис. 3.** Вольт-фарадные характеристики гетероструктур Au/BST/(111)Pt/(100)Si (1) и Au/BST/SiO<sub>x</sub>/(100)Si (2).

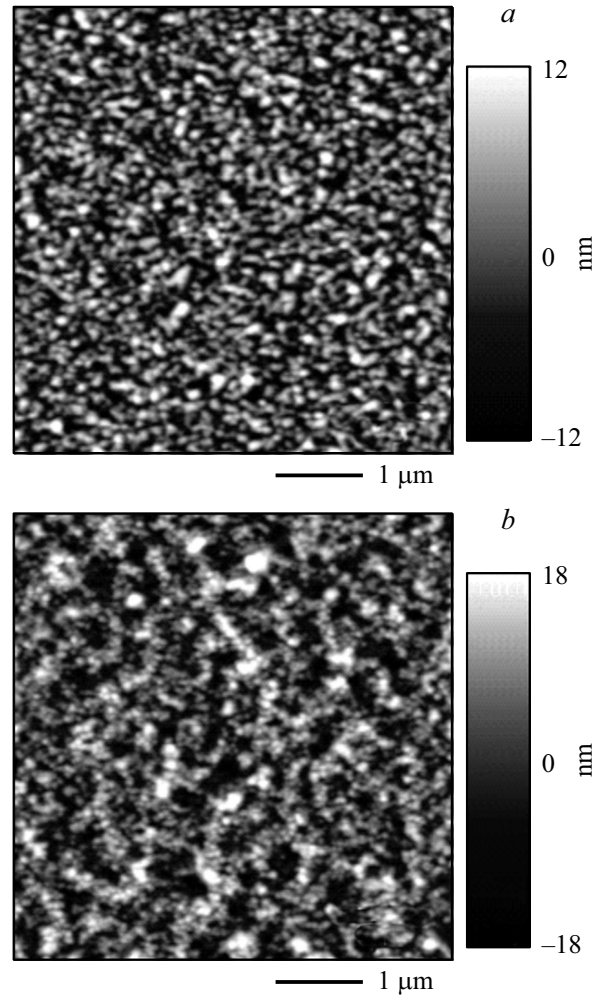
часовой стрелки, т. е. левый фронт петли соответствует напряжению смещения прямого хода, а правый фронт — обратного. Ширина петли составляет 8 V. Петля имеет несимметричный вид, левый и правый фронты петли параллельны и достаточно круты, центр смещен в область положительных напряжений.

Проведены исследования влияния типа (материала) подложки на величину шероховатости поверхности пленок BST. На рис. 4 показаны изображения поверхности исследуемых гетероструктур (площадь сканирования  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ), полученные на сканирующем зондовом микроскопе. Статистический анализ показал, что значения среднеквадратичной шероховатости поверхности для BST/(111)Pt/(100)Si составили  $Rms = 4.9 \text{ nm}$ , в случае BST/SiO<sub>x</sub>/(100)Si  $Rms = 7.0 \text{ nm}$ .

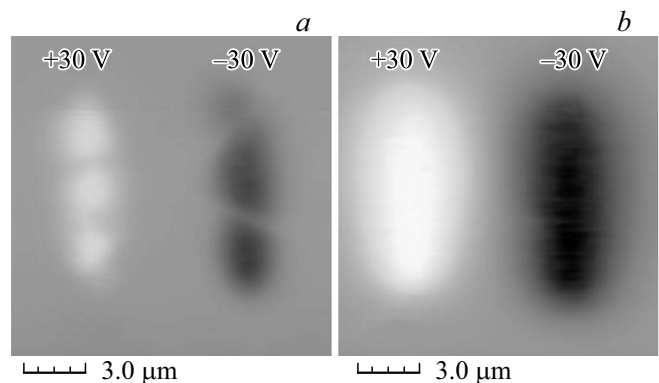
В то же время имеет место и разница в среднем значении размера зерен (по исследуемой площади сканирования): 60 nm для BST/(111)Pt/(100)Si и 95 nm для BST/SiO<sub>x</sub>/(100)Si. Видимо, в случае платинированного кремния зерна BST имеют столбчатую структуру, что и отражается на их латеральном размере. Таким образом, можно говорить о том, что материал и, главное, ориентация подложки оказывают непосредственное влияние и на величину шероховатости поверхности, и на средний размер зерна, что, в свою очередь, должно сказываться и на физических (электрофизических) свойствах (характеристиках) пленок BST.

С этой целью проведены исследования локальной поляризации пленок BST в режимах силовой микроскопии пьезоотклика и методе Зонда Кельвина. На рис. 5 представлены изображения остаточного поверхностного потенциала участка поверхности исследуемых в работе пленок BST после предварительной поляризации напряжением  $\pm 30 \text{ V}$ . Постоянное напряжение прикладывалось к проводящему зонду атомно-силового микроскопа, находящимся в контакте с поверхностью пленки, тем самым „записывались“ по одной линии при воздей-

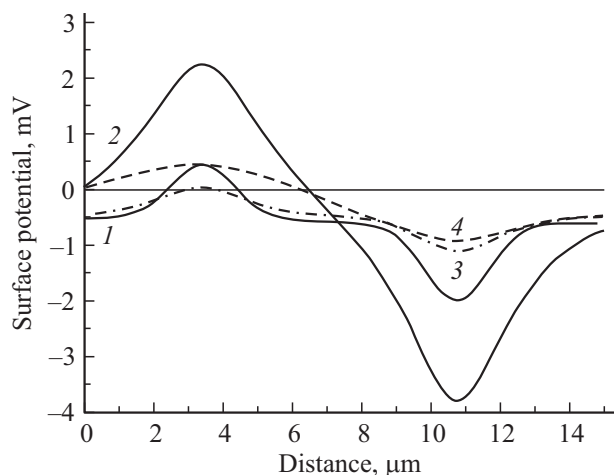
ствии положительного и отрицательного напряжения. Из сканов, представленных на рис. 5, имеющих одинаковый масштаб (контраст) по оси Z, хорошо видно, что для пленки, напыленной на платинированную подложку



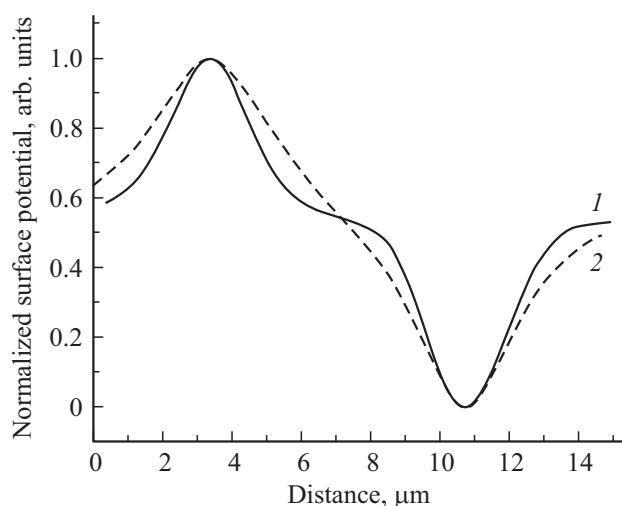
**Рис. 4.** АСМ-изображения рельефа поверхности пленки BST, осажденной на платинированную (a) и кремниевую (b) подложки.



**Рис. 5.** Изображения остаточного поверхностного потенциала пленки BST, осажденной на платинированную (a) и кремниевую (b) подложки, после предварительной поляризации.



**Рис. 6.** Профили остаточного поверхностного потенциала для  $\text{BST}/(111)\text{Pt}/(100)\text{Si}$  (1, 3) и  $\text{BST}/\text{SiO}_x/(100)\text{Si}$  (2, 4). Линии 1, 2 — профили потенциала, полученные сразу же после поляризации; 3, 4 — спустя 30 min (релаксация).



**Рис. 7.** Нормированные сигналы остаточного потенциала для исследуемых образцов: 1 —  $\text{BST}/(111)\text{Pt}/(100)\text{Si}$ , 2 —  $\text{BST}/\text{SiO}_x/(100)\text{Si}$ .

(рис. 5, *a*), величина сигнала (контраста) в разы меньше, чем для пленки BST, синтезированной на кремниевую подложку (рис. 5, *b*).

Это подтверждается профилями распределения поверхностного потенциала (рис. 6, кривые 1 и 2), проведенными по середине сканируемых областей, представленных на рис. 5. Существенная разница в величине остаточного потенциала на поверхности пленок BST, может скрываться в различном механизме взаимодействия сегнетоэлектрического материала и нижнего электрода, в нашем случае — это платина и  $\text{SiO}_x$ . Также наблюдается разница в полуширине поляризационных линий для исследуемых образцов. Это видно из нормированных значений сигнала остаточного потенциала (рис. 7). Так, для гетероструктуры  $\text{BST}/\text{SiO}_x/(100)\text{Si}$  ширина поляри-

ризованных линий постоянным напряжением шире, чем для  $\text{BST}/(111)\text{Pt}/(100)\text{Si}$ , что, вероятно, связано с наличием проводимости межзеренных границ, а также накоплением заряда вблизи гетероперехода „сегнетоэлектрическая пленка–подложка“. В пользу этих гипотез говорит тот факт, что поляризованные области менее стабильны во времени для образца BST, синтезированного на кремниевую подложку. Так, сравнение кривых 2 и 4 на рис. 6 для гетероструктуры  $\text{BST}/\text{SiO}_x/(100)\text{Si}$  показывает, что величина поверхностного потенциала поляризованных линий уменьшается в 4–5 раз за 30 min, а для пленки BST, синтезированной на платинированную подложку, уменьшение сигнала за тот же промежуток времени составило не более 50% (кривые 1 и 3).

#### 4. Заключение

Методом высокочастотного магнетронного распыления получены тонкие сегнетоэлектрические пленки BST, синтезированные на два типа материала подложек. Показано, что подслой платины оказывает влияние на значения шероховатости, средний размер зерен и величину локальной поляризации в пленке BST. Величина эффективной диэлектрической проницаемости пленок, синтезированных на кремниевую подложку с подслоем платины, и кремниевую подложку с подслоем оксида кремния, составляет 1240 и 135 соответственно. Установлено, что реализованные структуры обладают управляемостью. Проведенные исследования показали, что полученные структуры позволяют создавать перепрограммируемые запоминающие устройства и перестраиваемые конденсаторные элементы на их основе.

Авторы выражают благодарность М.И. Вороновой за рентгенофазовый анализ пленок BST.

#### Список литературы

- [1] S. Kawashima, J.S. Cross. In: *Embedded Memories for Nano-Scale VLSIs*. / Ed. K. Zhang. Springer Science–Business Media Inc, N. Y. (2009). P. 279.
- [2] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. *Интегрированные сегнетоэлектрические устройства*. Монография / Под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиз, М. (2011). 175 с.
- [3] A. Queraltó, A. Pérez del Pino, M. de la Mata, J. Arbiol, M. Tristany, A. Gómez, X. Obradors, T. Puig. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 262903 (2015).
- [4] A.N. Kuskova, R.V. Gainutdinov, O.M. Zhigalina. *J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron Neutron Techniques* **8**, 4, 761 (2014).
- [5] X.B. Yan, X.L. Jia, T. Yang, J.H. Zhao, Y.C. Li, Z.Y. Zhou, Y.Y. Zhang. *Phys. Lett. A* **380**, 42, 3509 (2016).
- [6] М.С. Афанасьев, М.С. Иванов. *ФТП* **51**, 1259 (2009).
- [7] M.S. Afanas'ev, G.V. Chucheva, A.E. Nabiev. *Phys. Solid State* **57**, 7, 1377 (2015).
- [8] Е.И. Гольдман, С.А. Левашов, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева. *ФТП* **51**, 9, 1185 (2017).