

13,06

## Влияние температуры синтеза на микроструктуру и электрофизические свойства пленок BST 80/20

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

<sup>1</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

¶ E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2019 г.

Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

Показано влияние температуры синтеза на микроструктуру и электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  при формировании на кремниевые подложки с подслоем платины. На основе электрофизических и топографических измерений делается вывод о влиянии температуры синтеза сегнетоэлектрических пленок на их свойства.

**Ключевые слова:** металл-диэлектрик-металл-структуры, сегнетоэлектрические пленки состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ , микроструктура, электрофизические свойства, сканирующая зондовая микроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48275.463

### 1. Введение

Перспективы создания и развития следующих поколений устройств хранения и обработки информации связывают с применением новых, как по составу, так и по структуре, конструкционных материалов. В качестве конструкционного материала большой интерес представляют сегнетоэлектрики. Одним из важных направлений является использование сегнетоэлектриков в качестве изолирующих слоев в структурах металл-диэлектрик-металл (МДМ).

Среди исследуемых сегодня сегнетоэлектриков наиболее привлекательны оксидные материалы со структурой перовскита с общей формулой  $ABO_3$ . Важная особенность таких веществ — способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, что позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. Сейчас считается, что наиболее перспективными сегнетоэлектрическими материалами для систем памяти и сверхвысокочастотных приложений представляются твердые растворы титанатов и цирконатов бария, стронция и свинца [1–3]. Пленки титаната бария-стронция (BST) целесообразно использовать в микроэлектронике в качестве материала с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k) при переходе к топологическим нормам 90 nm и менее [4]. Характеристики электронных устройств, принцип действия которых основан на использовании пленок BST, в значительной мере зависят от состава и свойств сегнетоэлектрического слоя. В работе [5] показано, что изменение компонентного состава BST пленок позволяет управлять величиной статической диэлектрической проницаемости, СВЧ-потерями и температурными

свойствами пленки. В статье [6] приведены результаты исследований влияния давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного распыления на свойства осаждаемых сегнетоэлектрических покрытий титаната бария-стронция. Установлено, что варьирование давления рабочего газа в процессе осаждения пленок BST позволяет менять компонентный состав осаждаемого слоя, что приводит к размытию фазового перехода и улучшению температурной стабильности свойств сегнетоэлектрической пленки [6]. В настоящей работе будет изучено влияние температуры синтеза на микроструктуру и электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ .

### 2. Материалы и методики эксперимента

Для исследований были приготовлены МДМ-структуры, представляющие собой кремниевую подложку с подслоем платины, сегнетоэлектрическую пленку состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  и верхний электрод из никеля. Сегнетоэлектрическая пленка толщиной  $450 \pm 25$  nm наносилась на платиновый электрод методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени в атмосфере кислорода на установке Плазма-50СЭ (Россия). Конструкция установки и методика осаждения пленок приведены в [7,8]. Температура подложки в процессе синтеза составляла 560 и 620°C. Верхний электрод из никеля наносился на сегнетоэлектрическую пленку электронно-лучевым методом через теньевую маску на установке А700QE/D112000 (Германия). Площадь электродов составляла  $2.7 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>, толщина 0.1 μm. Результаты

рентгеноскопических исследований подобных образцов представлены в работе [9].

Изучение электрофизических свойств полученных МДМ-структур проведено на измерительном автоматизированном стенде [10] с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A, портативного компьютера с доработанным программным обеспечением и специальной камеры, снабженной нагревательным столиком с термостабилизацией. Эффективная диэлектрическая проницаемость структуры вычислялась по формулам для плоского конденсатора на основе измерений, проведенных по методике, изложенной в работах [11,12].

Топография пленок BST получена в контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research, США) с использованием кантилевера марки Asytec-02 (Asylum Research, США). Обработка и анализ изображений осуществлялась в программах Gwyddion и WSxM [13].

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Электрофизические свойства

На рис. 1 приведены вольтфарадные характеристики (ВФХ) пленочных конденсаторов на основе пленок BST, измеренные при комнатной температуре на частоте 100 kHz. На образец подавалось напряжение смещения  $V_g$  от  $-16$  до  $+16$  V (кривые 1, 3) и обратно (кривые 2, 4), с шагом 0.25 V и амплитудой измерительного сигнала 25 mV со скоростью считывания данных 3 точки в с.

Электрическое поле усиливает ангармонизм решеточных колебаний в сегнетоэлектрической пленке, что приводит к уменьшению значения ее диэлектрической проницаемости. Максимальные значения емкости для Pt/BST/Ni образцов наблюдались при  $V_g \approx -1.1$  V для пленок BST, синтезированных при  $560^\circ\text{C}$ , и  $V_g \approx -0.4$  V для пленок, полученных при  $620^\circ\text{C}$ . Сдвиг максимума относительно точки  $V_g = 0$  V может быть обусловлен присутствием в сегнетоэлектрической пленке внутреннего электрического поля, появление которого связано с различиями в структуре и зарядовом состоянии нижней и верхней межфазных границ Pt/BST/Ni конденсаторов.

Конденсаторы на основе пленок BST, синтезированные при  $620^\circ\text{C}$ , характеризуются более высокими значениями емкости по сравнению с аналогичными МДМ-структурами, полученными при  $560^\circ\text{C}$ . Кривые зависимости емкости от напряжения смещения имеют колоколообразную форму. У образца, синтезированного при  $620^\circ\text{C}$ , пики ВФХ более ярко выражены и симметричны относительно вертикальной оси (см. рис. 1, кривые 1, 2) кроме того, кривые, описывающие изменение емкости с напряжением и отвечающие разным направлениям измерений ВФХ (прямой ход (кривая 1) и обратный ход (кривая 2)), более подобны между собой именно у конденсаторов на основе пленок BST, синтезированных при  $620^\circ\text{C}$ . Это позволяет говорить

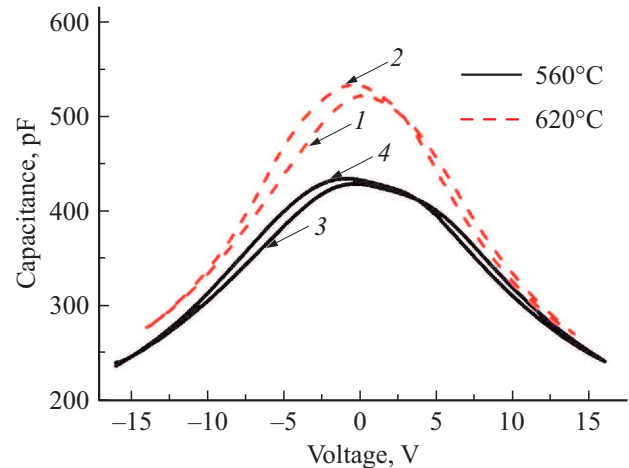


Рис. 1. Зависимость емкости пленочных конденсаторов на основе пленок BST, синтезированных при  $560^\circ\text{C}$  (кривые 3, 4) и  $620^\circ\text{C}$  (кривая 1, 2) от напряжения смещения  $V_g$  при частоте 100 kHz при комнатной температуре.

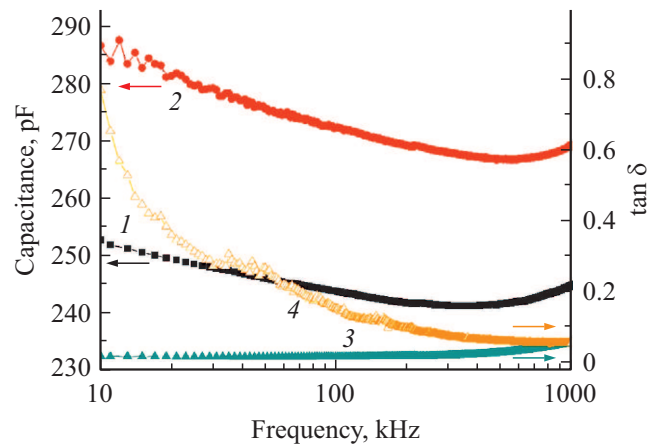
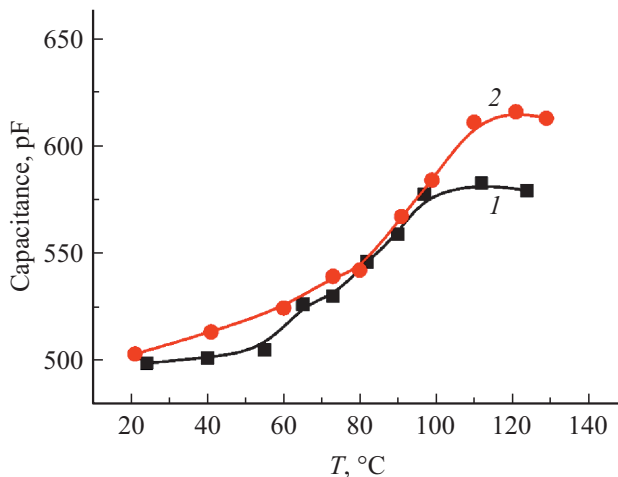


Рис. 2. Частотные зависимости емкости (кривые 1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь (кривые 3, 4) пленочных конденсаторов на основе пленок BST, синтезированных при  $560^\circ\text{C}$  (1, 3) и  $620^\circ\text{C}$  (2, 4), измеренные при напряжении смещения  $V_g = 15.0$  V при комнатной температуре.

о более стабильном поведении структур полученных при  $620^\circ\text{C}$ .

Коэффициент управляемости МДМ-структуры, рассчитанный как отношение емкостей при минимальном и максимальном приложенном поле, достигает значения 1.8 для конденсатора на основе пленки BST, синтезированной при  $560^\circ\text{C}$  и 1.87 для образца на основе пленки BST, полученной при  $620^\circ\text{C}$ , что также говорит о более высокой управляемости конденсатора на основе пленки, полученной при  $620^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 представлены измеренные при комнатной температуре и постоянном смещении  $V_g = 15.0$  V частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь Pt/BST/Ni-конденсаторов на основе пленок BST, синтезированных при 560 и  $620^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость емкости пленочных конденсаторов на основе пленок BST, синтезированных при 560°C (кривая 1) и 620°C (кривая 2), измеренная при напряжении смещения  $V_g = 0$  В и частоте 100 kHz.

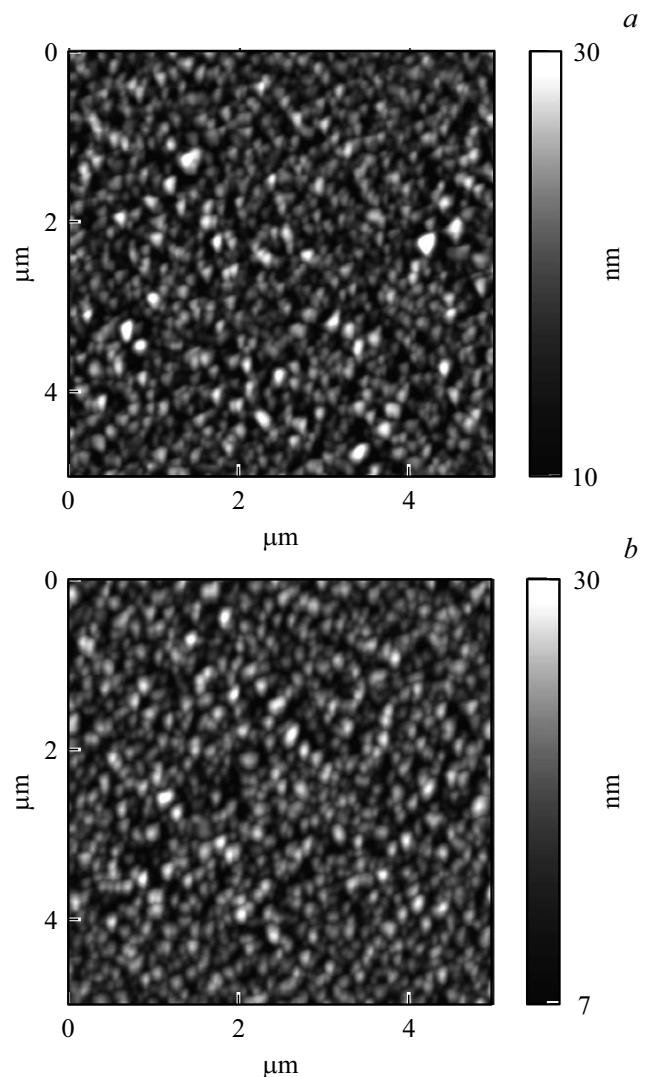
С ростом частоты емкости падают в диапазоне частот 10–850 kHz, а выше 850 kHz емкости растут для обоих образцов. При этом Pt/BST/Ni-конденсаторы на основе пленок BST, синтезированных при 620°C (кривая 2), демонстрируют более высокие значения емкости, чем для образцов на основе пленок BST, полученных при 560°C (кривая 1). Тангенс угла диэлектрических потерь для МДМ-структуры на основе пленки BST, синтезированной при 620°C (кривая 4), имеет резкий спад с частотой на участке 10–500 kHz, далее с увеличением частоты падение сильно замедляется (значение тангенса угла наклона касательной составляет около 0.1) и достигает минимального значения при  $1 \pm 0.1$  MHz. Тангенс угла диэлектрических потерь для этого образца падает с 0.75 при 10 kHz до 0.06 при 1 MHz. У образцов на основе пленок, синтезированных при 560°C (кривая 3), график частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс в диапазоне 10–500 kHz, переходящий в незначительный рост в диапазоне 500–1000 kHz. Значение тангенса угла диэлектрических потерь составляет 0.02 в диапазоне частот 10–500 kHz и возрастает до значения 0.06 в диапазоне 500–1000 kHz.

На рис. 3 представлены температурные зависимости емкости пленочных конденсаторов на основе пленок BST при напряжении смещения равном нулю и частоте 100 kHz. Измерения проведены в интервале температур от 20 до 130°C. При повышении температуры наблюдается рост емкости (соответственно, и рост диэлектрической проницаемости) структуры, причем, участок в диапазоне температур 70–100°C характеризуется наиболее стремительным ростом значений. Начиная с температуры 110°C, рост емкости практически прекращается, изменения значений лежат в пределах измерительной погрешности, и, начиная со 120°C, наблюда-

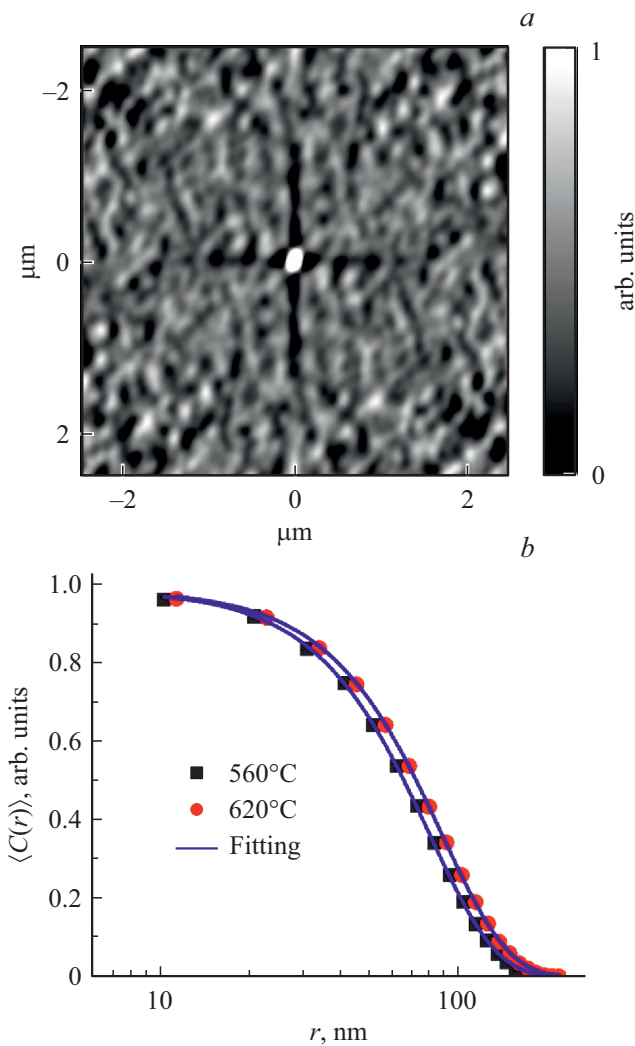
ется уверенное снижение емкости. Значения емкости для образца на основе пленки BST, синтезированной при 620°C (кривая 2), лежат выше, чем для МДМ-структуры на основе пленки BST, полученной при 560°C (кривая 1). Максимальное значение емкости в МДМ-структурах наблюдалось при температуре  $T \approx 120^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Сканирующая зондовая микроскопия

На рис. 4 представлены изображения топографии пленок BST, синтезированных при 560 и 620°C. Статистический анализ показал, что среднеквадратичная шероховатость поверхности ( $Rms$ ) пленки BST, синтезированной при 560°C, составила 4.8 nm, а при 620°C  $Rms = 4.7$  nm. Из полученных топографических изображений видно, что пленки сформированы из кристаллитов (зерен). Для количественной оценки размера зерен (корреляционной длины,  $\xi$ ) нами использовался метод автокорреляцион-



**Рис. 4.** Изображения поверхности пленок BST, полученных при различных температурах синтеза (*a* — 560°C, *b* — 620°C).



**Рис. 5.** 2D-представление автокорреляционной функции, полученной из топографического изображения поверхности пленки BST (620°C) (a), на графике (b) представлены профили автокорреляционной функции (точки) и их аппроксимация уравнением (2) (линии) для исследуемых пленок BST.

ной функции [14], которая имеет вид

$$C(r_1, r_2) = \sum_{x,y} f(x, y)f(x + r_1, y + r_2), \quad (1)$$

где  $f(x, y)$  — матрица изображения (в нашем случае изображения топографии поверхности пленок). Уравнение (1) показывает исходное изображение и смещенное изображение на расстояния  $r_1$  и  $r_2$  по осям  $X$  и  $Y$  относительно центра изображения. Полученное изображение  $C(r_1, r_2)$ , является мерой того, насколько различны эти два изображения. Чем больше схожи исходное изображение и сдвинутое изображение, тем выше значение самокорреляции. Любая периодичность в исходном изображении будет представлять периодическую картину на автокорреляционном изображении. В качестве примера на рис. 5, a приведено 2D-представление автокорреляционной функции для пленки BST, синтезированной

при 620°C. Далее, извлекая из полученного автокорреляционного изображения график радиально усредненных значений искомого параметра, можно определить средний размер зерен по площади сканируемой поверхности пленки BST. Для этого используется уравнение вида [14]

$$\langle C(r) \rangle = A \exp \left[ - (r / \langle \xi \rangle)^{2h} \right], \quad (2)$$

где  $A$  — константа,  $r$  — расстояние от центрального пика (nm), определенное из изображения автокорреляционной функции,  $\xi$  — среднее значение размера зерна (nm),  $h$  ( $0 < h < 1$ ) — параметр.

На рис. 5, b показаны аппроксимированные зависимости корреляционной функции для определения среднего размера зерен в исследуемых пленках. Расчеты показали, что для BST пленки, синтезированной при 560°C, средний размер зерен составил 78 nm, а при 620°C  $\xi = 87$  nm. Таким образом, температура синтеза оказывает влияние на размер зерен в BST пленках, что, в свою очередь, ведет к повышению диэлектрических характеристик.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования указали на влияние температуры синтеза тонких пленок BST на диэлектрические характеристики МДМ-структур на их основе. Оказалось, что синтезированные при температуре 620°C образцы обладают более высокими значениями емкости (и, соответственно, диэлектрической проницаемости) и управляемостью по сравнению со структурами, полученными при 560°C. Увеличение температуры синтеза также приводит к повышению среднего размера зерна в сегнетоэлектрической пленке.

#### Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания и при частичной поддержке РФФИ (проекты № 18-29-11029 и 19-07-00271). Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ «МИСиС» (проект № 11.9706.2017/7.8).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. *J. Electroceram.* **11**, 5 (2003).

- [3] К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.М. Трискона. Физика сегнето-электриков. Современный взгляд. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2011). 440 с.
- [4] S. Ezhilvalavan, Tseung-Yuen Tseng. Mater. Chem. Phys. **65**, 227 (2000).
- [5] А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Каргенко, А.Б. Козырев. ЖТФ **82**, 53 (2012).
- [6] А.В. Тумаркин, С.В. Разумов, В.А. Вольпяс, А.Г. Гагарин, А.А. Одинец, М.В. Злыгостов, Е.Н. Сапего. ЖТФ **87**, 1585 (2017).
- [7] М.С. Афанасьев, М.С. Иванов. ФТТ **51**, 1259 (2009).
- [8] Д.А. Киселев, М.С. Афанасьев, С.А. Левашов, Г.В. Чучева. ФТТ **57**, 6, 1134 (2015).
- [9] М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, В.А. Лузанов, А.Э. Набиев, В.Г. Нарышкина, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. ФТТ **60**, 951 (2018).
- [10] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ **6**, 110 (1997).
- [11] T. Hamano, D.J. Towner, B.W. Wessels. Appl. Phys. Lett. **83**, 5274 (2003).
- [12] P.M. Suherman, T.J. Jackson, Y.Y. Tse, I.P. Jones, R.I. Chakalova, M.J. Lancaster, A. Porch. J. Appl. Phys. **99**, 104101-1 (2006).
- [13] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gomez-Rodriguez, J.W.S.X. Colchero, J.W.S.X.M. Gómez-Herrero, A.M. Baro. Rev. Sci. Instr. **78**, 1, 013705 (2007).
- [14] R.C. Munoz, G. Vidal, M. Mulsow, J.G. Lisoni, C. Arenas, A. Concha, R. Esparza. Phys. Rev. B **62**, 7, 4686 (2000).

Редактор К.В. Емцев