

06,13

## Влияние буферного слоя PZT на электрофизические свойства МДМ-структур с пленкой BST

© М.С. Афанасьев<sup>1</sup>, Д.А. Белорусов<sup>1</sup>, Д.А. Киселев<sup>1,2</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 5 июля 2021 г.

В окончательной редакции 5 июля 2021 г.

Принята к публикации 7 июля 2021 г.

Пленки состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  (BST) синтезированы методом высокочастотного (ВЧ) распыления на буферный слой сегнетоэлектрической пленки состава  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT). Представлены сравнительные результаты электрофизических свойств трех различных МДМ-структур: Pt/BST/Ni, Pt/PZT/Ni и Pt/PZT-BST/Ni.

**Ключевые слова:** структуры металл–диэлектрик–металл, сегнетоэлектрические пленки состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ , буферный слой, электрофизические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51594.161

### 1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкопленочные, в том числе и многослойные материалы, находят свое широкое применение в качестве активных элементов в перестраиваемых микроволновых устройствах, пьезоэлектрических приводах, датчиках, микроэлектромеханических (МЭМС) системах, в элементах статической и динамической памяти с высокой плотностью записи информации и высоким быстродействием. Наиболее перспективными сегнетоэлектрическими материалами для этих применений являются составы на основе цирконата-титаната свинца ( $PbZrTiO_3$  или PZT) и титаната бария-стронция ( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  или BST) [1–6]. Так, тонкие пленки BST подробно исследовались в качестве потенциальных материалов для вышеуказанных применений благодаря их высокой диэлектрической проницаемости, относительно низкому тангенсу диэлектрических потерь, длительному сроку службы и хорошей температурной стабильности [7–9]. Управлять уровнем диэлектрической нелинейности и температурными свойствами пленки, а также добротностью сегнетоэлектрической гетероструктуры на основе BST становится возможным благодаря вариации соотношением концентрации Ba/Sr, что определяет температуру фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу и тем самым рабочий температурный интервал. К примеру, использование сегнетоэлектрических пленок составов  $Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_3$  [10] и  $Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_3$  [11] в периодических многослойных структурах открывает возможность создания конденсаторов с перспективой их практического применения в современной микроэлектронике. В работе [12] показано, что за счет вариации толщины подслоя  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$  и/или амплитуды одного периода внешнего двухполярного полевого воздействия возможно создание различных электрофизических состояний

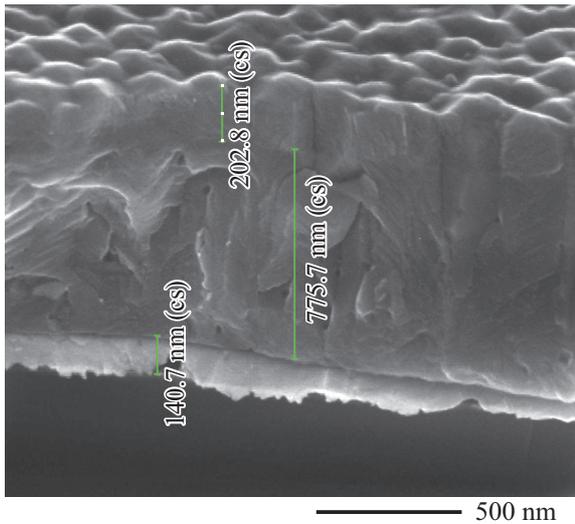
структуры, что может служить основой для создания ячейки памяти, в частности, многоуровневой. В работах [13–15] определены оптимальные соотношения Zr/Ti, где наиболее сильно проявляются сегнетоэлектрические свойства пленок. Основной проблемой создания PZT является высокая летучесть свинца в процессе формирования пленок. Комбинированное использование пленок BST и PZT в одной гетероструктуре, возможно, обеспечит значительный выигрыш в чувствительности активных элементов и МЭМС при минимальных технологических затратах. В работе представлены результаты исследования трех различных гетероструктур металл–сегнетоэлектрик–металл (МДМ) Pt/BST/Ni, Pt/PZT/Ni и Pt/PZT-BST/Ni.

### 2. Технология получения МДМ-структур и методика эксперимента

Для исследований были сформированы гетероструктуры, представляющие собой кремниевую подложку с платиновым электродом, буферный слой из сегнетоэлектрической пленки PZT, сегнетоэлектрическую пленку состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  и верхний электрод из никеля, а также структуры Pt/BST/Ni, Pt/PZT/Ni.

Сегнетоэлектрическая пленка состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  (BST) наносилась методом ВЧ распыления на установку Плазма-50СЭ [16] на предварительно нанесенный буферный слой из сегнетоэлектрической пленки состава PZT. Технологические параметры процесса напыления: температура подложки 620°C; давление кислорода 0.5 Torr, расстояние мишень–подложка 10 mm.

Верхний электрод из никеля формировался на BST-пленку электронно-лучевым методом через теньевую маску на установке A700QE/DI12000, Германия. Техно-



**Рис. 1.** РЭМ-изображение скола гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni.

логические параметры процесса напыления: температура структуры  $70^{\circ}\text{C}$ ; скорость напыления  $2.0 \text{ \AA/s}$ . Площадь электродов  $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ , толщина  $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ .

Для определения толщины структуры использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) Nova NanoSEM 230 (фирма FEI).

Исследования электрофизических свойств полученных гетероструктур проведены на измерительном стенде, описанном в работах [17–18].

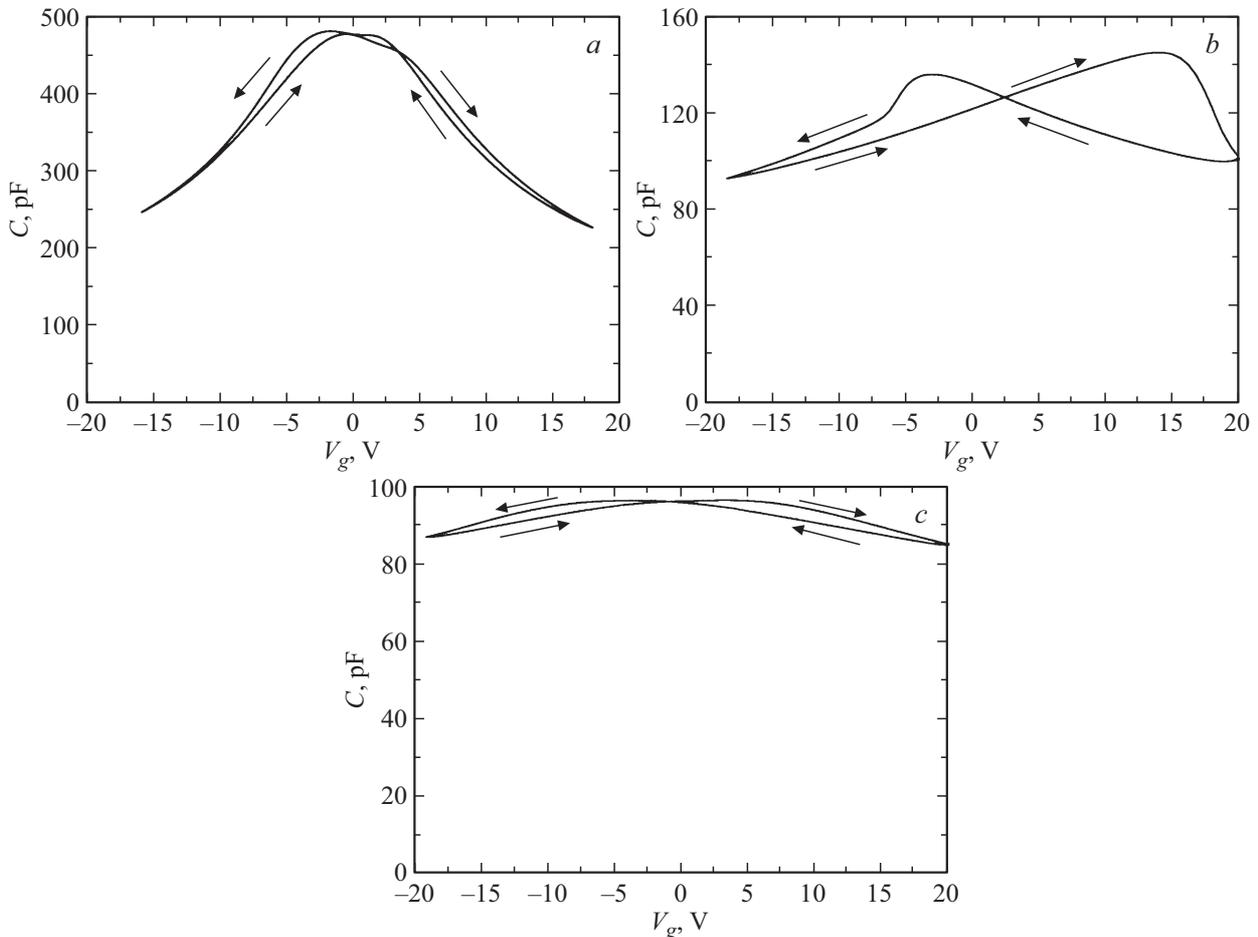
Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии проводились с помощью нанолaborатории Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) с применением кантилвера NSG10/Pt (Tipsnano, Таллин, Эстония).

### 3. Результаты и обсуждения

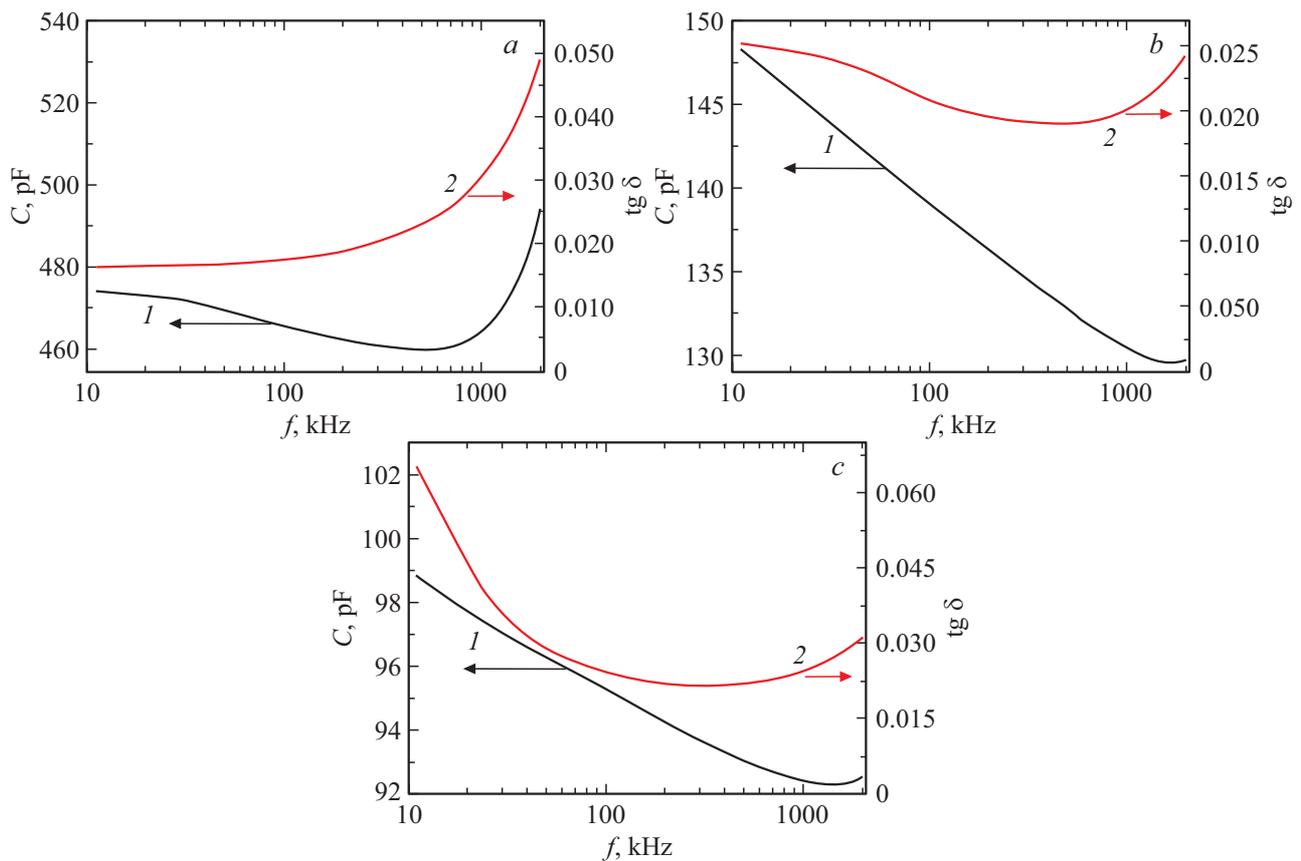
На рис. 1 приведено РЭМ-изображение скола гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni.

РЭМ-изображение скола гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni показало, что толщина Pt электрода составила  $140 \pm 10 \text{ nm}$ , пленки PZT —  $770 \pm 10 \text{ nm}$ , пленки BST —  $200 \pm 10 \text{ nm}$ .

На рис. 2 приведены вольтфарядные характеристики (ВФХ) трех гетероструктур Pt/BST/Ni, Pt/PZT/Ni и Pt/PZT-BST/Ni, измеренные при комнатной температуре



**Рис. 2.** ВФХ МДМ-структур с составом сегнетоэлектрического слоя: а) BST, б) PZT, в) мультислой BST-PZT ( $f = 100 \text{ kHz}$ ).



**Рис. 3.** Зависимости емкости  $C$  (кривые 1) и тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (кривые 2) от частоты для МДМ-структур с составом сегнетоэлектрического слоя: а) BST, б) PZT, в) мультислой BST-PZT.

на частоте 100 kHz и амплитудой измерительного сигнала 25 mV. Регистрировались зависимости емкости  $C$  гетероструктуры от напряжения смещения  $V_g$ , изменяющегося от  $-20$  до  $+20$  V (прямой ход) и от  $+20$  до  $-20$  V (обратный ход) с дискретностью 5 mV и скоростью считывания показаний приборов 3 point/s.

Формы зависимости емкости от напряжения смещения у образцов Pt/BST/Ni и Pt/PZT-BST/Ni имеют типичную колоколообразную форму. У гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni формы кривых ВФХ, отвечающих прямому и обратному ходам, более подобны между собой, чем у объекта Pt/BST/Ni. Это позволяет говорить о более стабильном поведении Pt/PZT-BST/Ni-структуры.

Гетероструктура Pt/BST/Ni характеризуется более высоким значением емкости по сравнению с образцами Pt/PZT/Ni и Pt/PZT-BST/Ni.

Максимальное значение емкости для Pt/PZT/Ni-структуры наблюдалось при  $V_g \approx 15.0$  V. Сдвиг максимума относительно точки  $V_g = 0$  V может быть обусловлен присутствием в сегнетоэлектрической пленке встроенного заряда и заряда, обусловленного как структурными дефектами в PZT, так и поверхностными состояниями на межфазных границах.

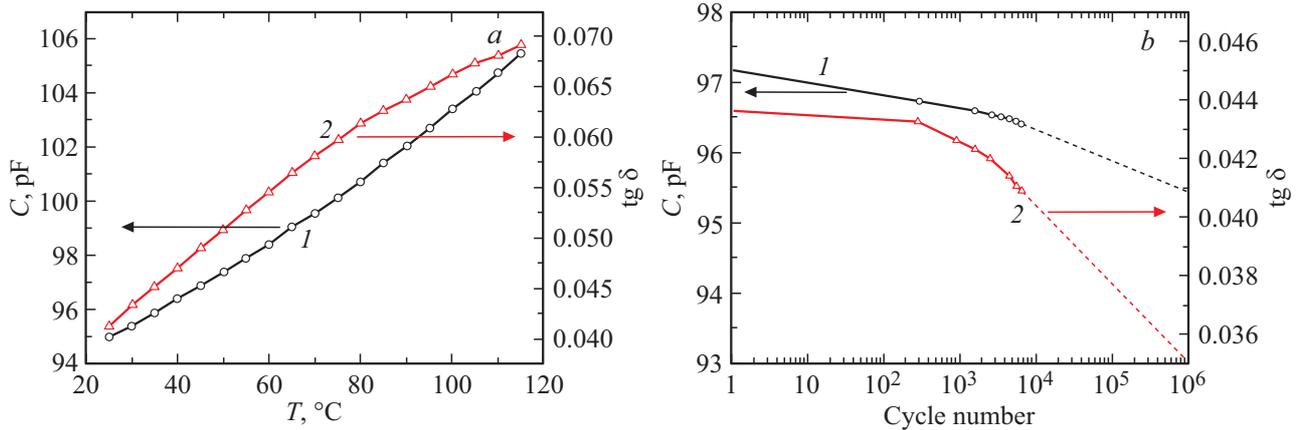
Значение отношения максимальной емкости образца к минимальной составляло у Pt/BST/Ni — 1.98, Pt/PZT/Ni — 1.42 и Pt/PZT-BST/Ni — 1.12.

На рис. 3 представлены измеренные при комнатной температуре и постоянном напряжении ( $V_g = \text{const}$ ) частотные зависимости емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  гетероструктур Pt/BST/Ni, Pt/PZT/Ni и Pt/PZT-BST/Ni. Величина  $V_g$  соответствует максимальной емкости  $C_{\max}$ , взятой из ВФХ для Pt/BST/Ni  $V_g = -0.6$  V, для Pt/PZT/Ni  $V_g = 13$  V для Pt/PZT-BST/Ni  $V_g = 5$  V (рис. 2).

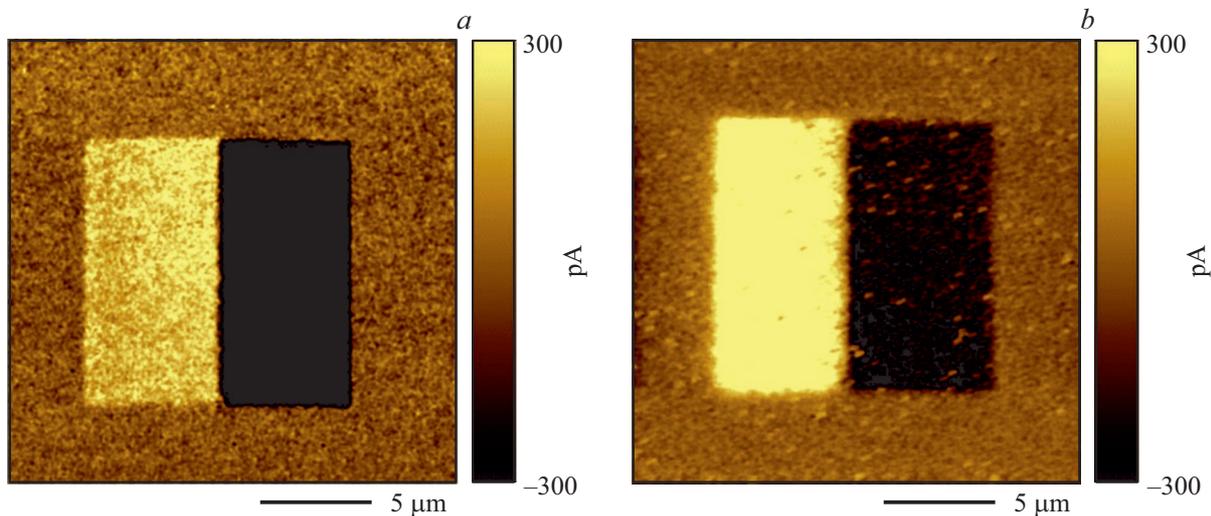
С ростом частоты емкость гетероструктуры Pt/BST/Ni растет, а емкость Pt/PZT/Ni-структуры падает в диапазоне частот 0.2–2.0 MHz. При этом следует отметить, что значение емкости от частоты у гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni падает в диапазоне частот 10–1.0 MHz и практически не меняется в диапазоне частот 1.0–2.0 MHz. Данный факт позволяет говорить, что образцы Pt/PZT-BST/Ni частотно более стабильны.

Тангенс угла диэлектрических потерь для гетероструктур Pt/PZT/Ni и Pt/BST/Ni возрастает с увеличением частоты. У Pt/PZT-BST/Ni-структур тангенс угла диэлектрических потерь практически не изменяется в диапазоне частот 0.2–2.0 MHz и составляет 0.025–0.032.

На рис. 4 представлены зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni от температуры и циклов переключения при напряжении смещения равном 5 V и частоте 100 kHz.



**Рис. 4.** Зависимости емкости  $C$  (кривые 1) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (кривые 2) гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni от: а) температуры и б) циклов переключения.



**Рис. 5.** Сигнал пьезоэлектрического отклика пленки PZT (а) и BST-PZT мультислоя (б) после поляризации (светлая область +25 V, темная: -25 V).

Показано, что емкость и тангенс угла диэлектрических потерь линейно возрастают в интервале температур 25–115°C и составляют при 20°C 95 pF и 0.04, а при 115°C 105 pF и 0.07 соответственно.

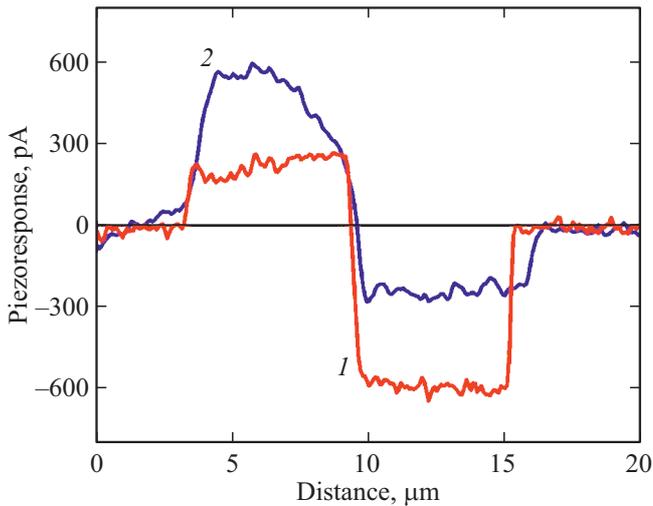
Показано, что после  $10^4$  циклов переключений гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni значения емкости практически не менялись. Значения тангенса угла диэлектрических потерь образца Pt/PZT-BST/Ni не изменяются до  $5 \cdot 10^2$  циклов и изменяются, но не более чем на 10% в интервале от  $5 \cdot 10^2$  до  $10^4$  циклов. Планируется проведение дальнейших исследований гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni от числа циклов переключения, превышающих  $10^4$ . Результаты будут отражены в дальнейших работах.

На рис. 5 представлены сигналы остаточного пьезоэлектрического отклика пленки PZT (рис. 5, а) и мультислоя BST-PZT (рис. 5, б) после поляризации постоянным напряжением  $\pm 25$  V, подаваемым на кантилевер ска-

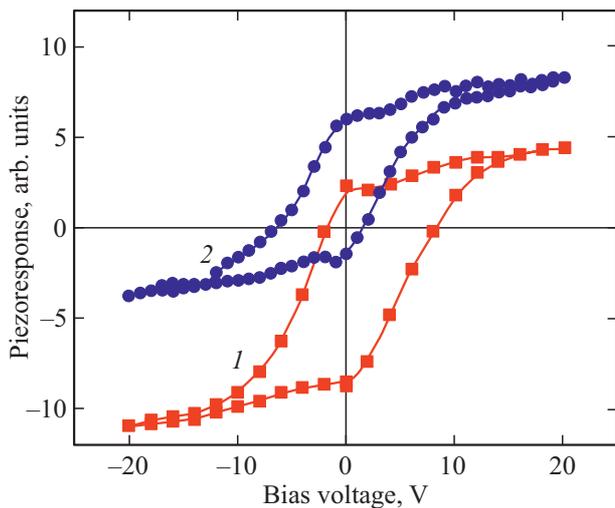
нирующего зондового микроскопа (верхний электрод). На изображениях четко визуализируются заполяризованные области, отвечающие различному направлению поляризации: „светлая“ — от поверхности пленки к подложке, „темная“ — к поверхности пленки. Кроме того, установлено, что в исследуемых образцах величина сигнала пьезоэлектрического отклика в индуцированных областях имеет различную интенсивность (амплитуду) (рис. 6).

Так в случае PZT-пленки амплитуда сигнала пьезоотклика для области заполяризованной отрицательным напряжением в 2 раза превышает сигнал для области поляризованной положительным напряжением (рис. 6, кривая 1).

Для мультислоя BST-PZT наблюдается противоположная картина — рис. 6, кривая 2. Ранее в работе [16] по результатам визуализации остаточного потенциала было показано, что и в BST пленке, синте-



**Рис. 6.** Профили сигнала пьезоэлектрического отклика, проведенные посередине сканов представленных на рис. 5. 1 — PZT-пленка, 2 — мультислой BST-PZT.



**Рис. 7.** Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса: 1 — PZT пленка, 2 — мультислой BST-PZT.

зированной на платинированную кремниевую подложку, также наблюдается асимметричный сигнал между положительной и отрицательной заполяризованными областями.

На рис. 7 показаны остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, полученные в одинаковых экспериментальных условиях. Как и в случае „макроскопической“ поляризации (рис. 6), наблюдается аналогичная асимметрия переключения поляризации для исследуемых в работе структур: для PZT-пленки характерен отрицательный *imprint* — сдвиг петли гистерезиса в сторону положительных напряжений и меньшее значение положительного сигнала остаточного пьезоотклика по сравнению с отрицательным (рис. 7 кривая 1), для PZT-BST мультислоя — положительный.

Наблюдается отличие и в эффективной работе переключения, определяемое как площадь петли гистерезиса: для PZT-пленки площадь составила 120 отн. ед., для мультислоя PZT-BST  $S = 77$  отн. ед., что делает последнюю более сегнетомягким материалом в сравнении с „чистой“ PZT пленкой.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования показали влияние буферного слоя PZT на диэлектрические характеристики МДМ-структур на основе сегнетоэлектрических пленок состава BST. Оказалось, что гетероструктуры Pt/PZT-BST/Ni обладают более стабильной частотной зависимостью по сравнению с образцами Pt/PZT/Ni и Pt/BST/Ni. При этом в гетероструктуре Pt/PZT-BST/Ni наблюдается незначительное уменьшение значения отношения максимальной емкости образца к минимальной по сравнению с Pt/BST/Ni-структурой. Результаты силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика исследуемых структур выявили асимметрию сигнала остаточной поляризации, что связано с наличием внутреннего поля, величина и направление которого в свою очередь зависит от материала буферного сегнетоэлектрического слоя в исследуемых МДМ-структурах.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 18-29-11029, № 19-07-00271 и № 19-29-03042).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] B. Piekarski, M. Dubey, D. De Voe, E. Zakar, R. Zeto, J. Conrad, R. Piekarz, M. Ervin. *Integrated Ferroelectrics* **24**, 147 (1999).
- [2] E. Zakar, M. Dubey, B. Piekarski, J. Conrad, R. Piekarz, R.J. Widuta. *Vac. Sci. Technol.* **19**, 1, 345 (2001).
- [3] S. Gevorgian. *Ferroelectrics in Microwave Devices. Circuits and Systems*. Springer, N.Y. (2009). 365 p.
- [4] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. TagansteV, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer. *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [5] F.-C. Sun, M.T. Kesim, Y. Espinal, S.P. Alpay. *J. Mater. Sci.* **51**, 499 (2016).
- [6] L.W. Martin, A.M. Rappe. *Nature Rev. Mater.* **2**, 16087 (2017).
- [7] C.L. Chen, J. Shen, S.Y. Chen, G.P. Luo, C.W. Chu, F.A. Miranda, F.W. Van Keuls, J.C. Jiang, E.I. Meletis, H.Y. Chang. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 652 (2001).
- [8] T. Kawakubo, S. Komatsu, K. Abe, K. Sano, N. Yanase, N. Fukushima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5108 (1998).

- [9] J. Vukmirović, A. Nesterović, I. Stijepović, M. Milanović, N. Omerović, B. Bajac, J. Bobić, V. V. Srdić. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 14995 (2019).
- [10] X.Y. Chen, Z.P. Xu, D.X. Yan, Y.S. Fan, J.G. Zhu, P. Yu. *J. Alloys Compd.* **695**, 1913 (2017).
- [11] P. Gardes, M. Diatta, M. Proust, E. Bouyssou, P. Poveda. *J. Appl. Phys.* **129**, 214101 (2021).
- [12] С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков, А.В. Павленко, В.М. Мухортов. *ЖТФ* **46**, 41 (2020).
- [13] C.-S. Park, S.-M. Lee, H.-E. Kim. *J. Am. Cer. Soc.* **90**, 9, 2923 (2008).
- [14] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы* / Под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. Мир, М. (1981). 736 с.
- [15] V.A. Tuttle, R.W. Schwartz. *MRS Bull.* **21**, 6, 49 (1996).
- [16] М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, В.А. Лузанов, А. Набиев, В.Г. Нарышкина, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. *ФТТ* **60**, 5, 951 (2018).
- [17] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. *ПТЭ* **6**, 110 (1997).

*Редактор К.В. Емцев*