

©1995

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК SrTiO_3 , ПОЛУЧЕННЫХ ВЧ-МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

*Е.В.Балашова, Б.М.Гольцман,
Н.В.Зайцева, Г.Н.Мосина, Л.М.Сорокин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 10 марта 1995 г.)

Структура и фазовый состав пленок SrTiO_3 (STO), полученных ВЧ-магнетронным распылением на подложке из монокристаллического Si (111), изучались методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Установлена зависимость изменения (релаксации) постоянной решетки пленок от степени их текстурированности. Обнаружены примесные фазы в виде включений в кристаллические зерна основного материала и определен их состав. Исследовано влияние концентрации примесных фаз на величину диэлектрической проницаемости пленок.

Исследование фазового состава и структуры пленок SrTiO_3 (STO) в зависимости от условий их приготовления представляет интерес, так как эти пленки, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, перспективны для создания элементной базы микроэлектронных устройств нового поколения. Наличие примесных фаз при отклонении от стехиометрии среднего состава пленок STO, полученных термическим испарением в вакууме, отмечено в [1]. Примесные фазы в указанной работе выявлялись после отжига пленок при температуре 1200–1300°C, приводящего к коагуляции частичек этих фаз, и представляли собой микрокристаллы SrO , TiO_2 и соединения типа $m\text{SrO} \cdot n\text{TiO}_2$ при $m/n = 1/2, 3/2, 2/1$.

Целью настоящей работы было изучение микроструктуры пленок, их фазового состава и влияния примесных фаз на величину диэлектрической проницаемости слоев STO, синтезированных методом ВЧ-магнетронного распыления.

1. Методика эксперимента

Пленки STO были получены ВЧ-магнетронным распылением керамической мишени стехиометрического состава с использованием планарного магнетрона при частоте 13.6 MHz на монокристаллических подложках кремния (111) без очистки их от естественного поверхностного окисного слоя SiO_2 . Чтобы исключить бомбардировку пленки частицами больших энергий, распространяющихся от магнетрона, подложкодержатель располагался в стороне от его оси. При этом плоскость подложки была ориентирована под углом 45° к поверхности мишени.

Давление рабочего газа $\text{Ar}+\text{O}_2$ составляло $2.5 \cdot 10^{-2}$ Торг при содержании аргона в смеси 60–88%. Скорости роста пленок находились в пределах $0.15\text{--}0.28 \mu\text{m/h}$, толщина пленок составляла $0.8\text{--}1.5 \mu\text{m}$, температура подложки — $650\text{--}740^\circ\text{C}$.

Изменение фазового состава пленок достигалось двумя способами: 1) производилось распыление керамической мишени STO стехиометрического состава, в которой в области эрозии в специальных лунках помещались таблетки SrO ; 2) варьировались условия выращивания пленок (расстояние подложка-мишень и парциальное давление кислорода в рабочем газе.) Последнее делалось с целью повлиять на вероятность образования в плазме комплексов SrO и TiO , которые (по аналогии с данными [2] для распыления BaTiO_3) могут рассеиваться в промежутке мишень-подложка по-разному, что должно изменять состав пленки.

Исследование структуры и фазового состава пленок STO проводилось методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). РД-измерения осуществлялись на дифрактометре ДРОН-2 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, а ПЭМ-исследования — на микроскопе JEM-7A при ускоряющем напряжении 100 kV .

Планарные образцы для ПЭМ-исследований готовились химико-динамическим травлением со стороны подложки. Для удаления подложки использовался стандартный для Si травитель СВ8 ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=8:1:3$). Утопление пленок STO до толщины, прозрачной для электронов, проводилось пучком ионов Ag^+ в режиме $V = 4 \text{ kV}$, $I = 20 - 40 \text{ mA}$.

Величина диэлектрической проницаемости определялась по емкости конденсатора, образованного системой кремниевая подложка-пленка титаната стронция-медный электрод диаметром 0.7 mm , нанесенный термическим испарением в вакууме. Емкость определялась на частоте 1 kHz при помощи измерительного моста типа П-50-58. Относительная погрешность измерения диэлектрической проницаемости ϵ , равная 10%, в основном зависела от точности измерений толщины пленки при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4 и площади медного электрода, определенной с использованием бинокулярного микроскопа МБС-2.

2. Результаты и их обсуждение

По данным РД, пленки STO имели, как правило, осевую текстуру $\{111\}$. Степень текстурированности определялась параметром $A = I\{111\}/I\{110\}$ (где I — интенсивность соответствующего рентгеновского отражения). В табл. 1 приведены значения отношения $I\{111\}/I\{110\}$ и соответствующие величины постоянной решетки a , вычисленные из рентгенограмм пленок непосредственно после напыления и после шести месяцев хранения.

Из табл. 1 видно, что при длительном хранении степень текстурированности пленок изменялась незначительно. Постоянная решетки a пленок, измеренная сразу после их напыления, превышает значение параметра решетки для идеального кристалла STO, равное $a = 3.905 \text{ \AA}$ [3].

Зависимость величины постоянной решетки пленок от степени их текстурированности

Номер пленки	Сразу после напыления		Через шесть месяцев	
	A	$a, \text{Å}$	A	$a, \text{Å}$
145*	0.31	3.930	0.22	3.931
147	0.66	3.921	0.70	3.918
146	1.64	3.917	1.2	3.918
149	2.2	3.915	1.8	3.913
148	2.7	3.916	—	3.909
150	3.8	3.919	4.2	3.904
151	4.0	3.917	3.1	3.906

* В данной пленке текстура $\langle 111 \rangle$ отсутствует, так как значения A близки к величине (0.28), характеризующей пленку как систему полностью разориентированных относительно друг друга микрокристаллов.

Это можно объяснить растягивающими термическими напряжениями, возникающими в пленках STO при охлаждении после напыления на кремниевую подложку. Данные табл. 1 показывают, что величина постоянной решетки пленок, измеренная после длительного их хранения, как правило, уменьшается, причем степень ее изменения существенно отличается для слабо и сильно текстурированных образцов. В первом случае постоянная решетки практически не изменилась при хранении, а во втором — уменьшилась до значения, соответствующего идеальному кристаллу STO. Это различие, по-видимому, связано с тем, что в сильно текстурированных пленках, имеющих в среднем меньшую разориентацию кристаллических зерен, релаксация напряжений происходит быстрее.

ПЭМ-исследование пленок показало, что они имеют мелкокристаллическую структуру с некогерентными границами между зернами.

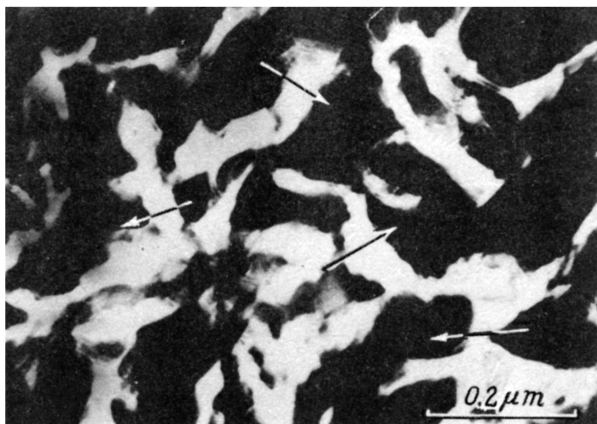


Рис. 1. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение фрагмента пленки STO.

Стрелками указаны зерна.

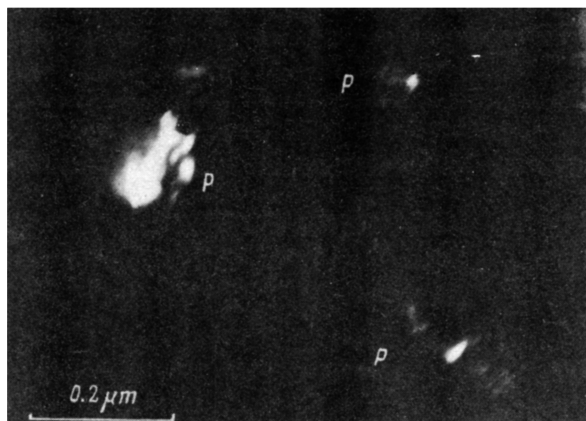


Рис. 2. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение пленки STO. Внутри крупных зерен можно видеть мелкие вкрапления примесной фазы P.

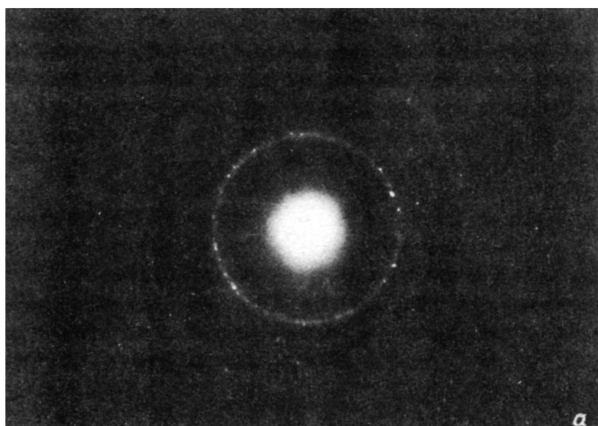


Рис. 3. Микродифракционные картины, полученные с двух пленок STO: с низкой (№ 148) (а) и высокой диэлектрической проницаемостью (№ 151) (б).

Газмер зерен находился в пределах $0.2-0.3 \mu\text{m}$. Преимущественной ориентации зерен в плоскости подложки не наблюдалось. Изображения зерен имели форму многоугольников (рис. 1). В случае, когда подложка была приближена к мишени, наблюдались вытянутость и укрупнение зерен. Все пленки имели трещины, образующиеся в процессе остывания, как и в случае [4], что свидетельствует о сильных напряжениях в них. Эти трещины, по-видимому, инициируются на высокоугловых межзеренных границах, которые могут представлять собой некогерентные структурные пары [5] и обеспечивают сопряжение разориентированных областей. Эти области-зерна содержали более мелкие частицы размером $50-60 \text{ \AA}$, которые видны на темнопольном изображении, полученном в рефлексе, не относящемся к основной фазе SrTiO_3 (рис. 2), что может свидетельствовать об их принадлежности к примесным фазам.

Расчет микродифракционных картин для пленок, полученных при разных условиях, показал, что они помимо основного соединения STO содержали примесные фазы, наблюдаемые внутри крупных зерен. Эти фазы являются окислами стронция и титана (SrO , SrO_2 , TiO , TiO_2), а

Таблица 2

Экспериментальные значения межплоскостных расстояний примесных фаз, содержащихся в пленках STO (Å)

Номер пленки	ϵ	d , Å						
		SrO	SrO ₂	TiO	TiO ₂	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀	SrTi ₁₂ O ₁₉
145	110	2.60	1.566	-	1.346	2.27	-	2.89
		-	1.213	-	1.245	-	-	2.69
		-	-	-	-	-	-	2.62
		-	-	-	-	-	-	1.885
146	146	1.557	1.217	-	2.18	2.26	-	2.86
		-	-	-	1.45	-	-	-
		-	-	-	1.35	-	-	-
147	185	2.83	2.03	-	1.354	-	-	2.69
		1.56	1.26	-	-	-	-	2.217
		-	1.22	-	-	-	-	-
148	94	2.82	1.55	2.317	2.196	2.66	-	2.206
		-	1.285	1.508	-	-	-	-
		-	1.216	-	-	-	-	-
		-	1.178	-	-	-	-	-
149	147	1.491	1.578	-	1.414	1.765	-	-
150	155	2.98	-	-	1.452	-	2.348	-
		-	-	-	1.149	-	-	-
151	202	-	3.15	-	1.143	-	-	-
		-	1.576	-	-	-	-	-
		-	1.212	-	-	-	-	-

Табличные значения* межплоскостных расстояний окислов стронция и титана (Å) с кубической (К) и тетрагональной (Т) структурами

SrO (Т)	SrO (К)	SrO ₂ (К)	SrO ₂ (Т)	TiO (Т)	TiO ₂ (Т)	Sr ₃ Ti ₂ O ₇ (Т)	Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀ (Т)	SrTi ₁₂ O ₁₉ (К)
2.833	2.98	3.30	3.31	3.52	3.25	3.84	7.04	2.853
2.479	2.58	3.13	3.14	2.43	2.487	3.39	4.69	2.678
2.455	1.825	2.52	2.52	2.378	2.297	3.08	3.87	2.647
1.752	1.556	2.00	2.006	2.332	2.188	2.83	3.60	2.629
1.734	1.490	1.87	1.876	1.892	2.054	2.75	3.52	2.621
1.491	1.29	1.78	1.784	1.69	1.687	2.66	3.21	2.511
1.478	1.184	1.57	1.654	1.66	1.624	2.55	2.796	2.491
1.426	1.154	1.55	1.57	1.493	1.48	2.42	2.756	2.47
1.130	1.053	1.38	1.55	1.481	1.453	2.26	2.57	2.445
1.10	0.993	1.29	1.38	1.364	1.424	2.14	2.443	2.403
	0.912	1.26	1.293	1.338	1.36	2.04	2.38	2.368
	0.872	1.21	1.241	1.279	1.346	1.95	2.347	2.303
	0.86	1.18	1.213	1.265	1.304	1.87	2.17	2.21
	0.816	1.13	1.179	1.209	1.244	1.77	2.142	2.039
	0.787	1.07	1.170	1.189	1.200	1.74	2.011	1.933
			1.128	1.172	1.170	1.69	1.971	1.887
				1.166	1.148	1.67		1.869
				1.161	1.114	1.638		
						1.602		

* Взяты из Powder Diffraction File.

также соединениями типа $m\text{SrO} \cdot n\text{TiO}_2$, причем по сравнению с данными [1] имеет место более широкий набор составов: $m/n = 1/2, 1/12, 3/2, 2/1$ и $4/3$ (табл. 2,3). Характерно при этом, что в пленках одновременно присутствуют соединения $m\text{SrO} \cdot n\text{TiO}_2$ с избытком как стронция, так и титана.

Оценка числа и интенсивности рефлексов от примесных фаз на микродифракционных картинах (рис. 3, *a, b*) показала, что увеличение числа таблеток SrO при распылении составной мишени приводит к уменьшению содержания примесных фаз. Такой же эффект производило изменение условий напыления, приводящее к уменьшению вероятности образования комплексов SrO и TiO в плазме (уменьшение расстояния мишень-подложка, уменьшение парциального давления кислорода в рабочем газе).

Величина диэлектрической проницаемости ϵ коррелирует с концентрацией примесных фаз в пленках, т.е. наибольшие значения ϵ соответствуют наименьшему содержанию примесных фаз.

Таким образом, в зависимости от условий получения пленок STO выявлены сопутствующие примесные фазы, находящиеся внутри крупных зерен основной фазы STO стехиометрического состава, проанализирован их состав и установлена корреляция между их концентрацией и диэлектрической проницаемостью пленок. Обнаружена зависимость релаксации параметра решетки пленок от степени их текстурированности.

Список литературы

- [1] Томашпольский Ю.А. Пленочные сегнетоэлектрики. М. (1982). 191 с.
- [2] Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов-на Дону (1972). 190 с.
- [3] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. М. (1982). 632 с.
- [4] Argunova T.S., Goltsman V.M., Efimova T.P., Zhukova T.B., Mosina G.N., Sorokin L.M., Shaplygina T.A., Scheglov M.P. *Ferroelectrics* **144**, 2, 213 (1993).
- [5] Wang P.C., Chen Z.L., He X.M. *Ferroelectrics Lett.* **4**, 47 (1985).