

# Структура пленок $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ , полученных химическим осаждением из растворов на сапфировых подложках

© 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, vorotilov@mirea.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии, микроскопии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа изучена структура пленок титаната бария-стронция, нанесенных на монокристаллические сапфировые подложки методом химического осаждения из растворов с температурами отжига  $T = 700, 850$  и  $1000^\circ\text{C}$ . Установлено, что при  $T = 700\text{--}850^\circ\text{C}$  пленка кристаллизуется только с образованием тетрагональной фазы перовскита  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  со средним размером зерен 17 и 37 nm соответственно при отсутствии текстуры и переходных слоев. Однако дальнейшее увеличение температуры отжига до  $1000^\circ\text{C}$  приводит к снижению среднего размера зерен до 25 nm и появлению дополнительных фаз в результате взаимодействия на границе пленка-подложка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16804).

PACS: 68.37.-d, 68.55.-a

## 1. Введение

Тонкие пленки титаната бария-стронция (ТБС) являются основным кандидатом на использование в качестве диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k) нового поколения устройств микроэлектроники.

В предыдущих работах нами были проведены исследования взаимосвязи электрических параметров и микроструктуры пленок, выращенных на подложках Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-Pt [1-5]. Было показано, что увеличение температуры отжига пленок в диапазоне  $T = 500\text{--}800^\circ\text{C}$  ведет к увеличению диэлектрической проницаемости, которое обычно связывалось с увеличением размеров зерен кристаллитов, что и наблюдалось нами с помощью электронной микроскопии [2,3]. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выявило более сложные механизмы изменения структуры зерен, связанные с перекристаллизацией дефектных областей кристаллитов, которая может сопровождаться как уменьшением их линейных размеров, так и увеличением [4,5]. Данные процессы полностью завершаются при  $T = 800^\circ\text{C}$  [4]. Дальнейшее увеличение температуры до  $T = 900^\circ\text{C}$  приводило к уменьшению диэлектрической проницаемости и деградации системы нижнего электрода вследствие диффузии по границам зерен Pt [3,5].

Для исследования кристаллической структуры пленок в условиях высокотемпературного отжига при  $T > 800^\circ\text{C}$  в качестве подложек мы использовали подложки монокристаллического сапфира.

## 2. Методы исследования

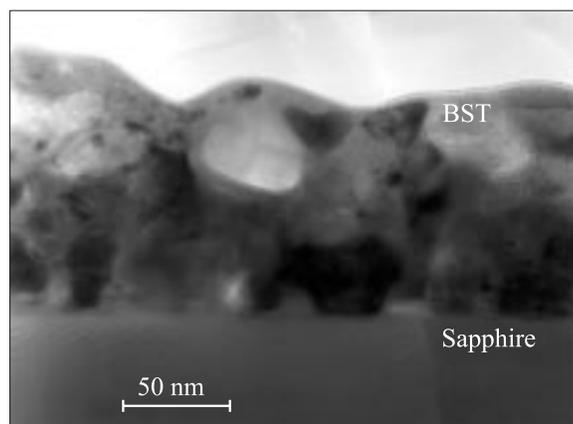
Пленки ТБС  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  общей толщиной около 600 nm были нанесены на сапфировые подложки в

четыре слоя толщиной по 150 nm [1], кристаллизацию пленок проводили послойно при температуре  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 20 min. Было исследовано три состояния: исходное (пленка без дополнительных отжигов), а также пленки, подвергнутые кристаллизации всего объема при  $T = 850$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 min.

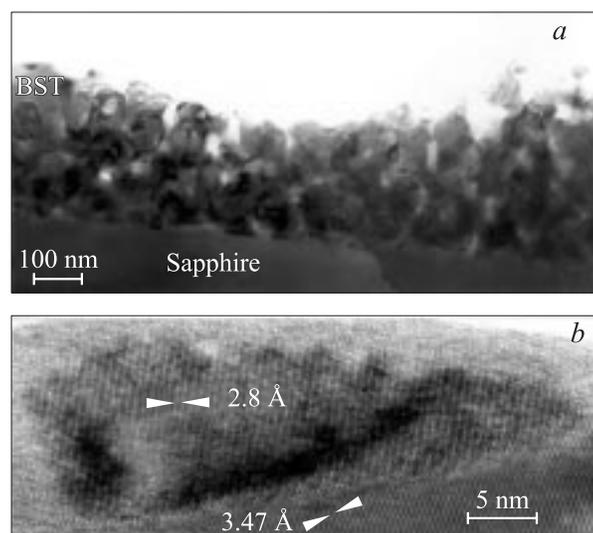
Структурные исследования выполнялись методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения с помощью электронного микроскопа Philips EM430 ST при ускоряющем напряжении 200 kV, а также методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku на монохроматизированном излучении  $\text{CuK}\alpha$  симметрично на отражение. Образцы для электронной микроскопии готовили методом поперечных срезов механической шлифовкой и ионной бомбардировкой ионами  $\text{Ar}^+$  на установке Gatan 600 при напряжении 4 kV.

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлена структура поперечного сечения пленки ТБС, не подвергавшейся отжигу после кристаллизации. Зерна ТБС имеют в основном равноосную форму и отличаются значительным разбросом по размеру: в нижней части пленки можно наблюдать зерна размером до 40 nm, в объеме пленки их размер составляет в основном 5-20 nm, что свидетельствует о более высокой скорости роста при гетерогенном зарождении на подложке. Средний размер зерен составляет 17 nm. Исследование с высоким разрешением показало, что образовавшиеся в процессе кристаллизации зерна имеют почти правильную форму, а на границах отсутствуют какие-либо включения. Переходные слои на границе пленка-подложка отсутствуют. На рис. 2, а представлена



**Рис. 1.** Поперечное сечение пленки ТБС после кристаллизации при температуре  $T = 700^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Структура пленки ТБС, отожженной при температуре  $T = 850^\circ\text{C}$ : *a* — поперечное сечение; *b* — изображение с высоким разрешением зерна перовскита на монокристалле сапфира (границы раздела ТБС–сапфир).

структура поперечного сечения пленки, отожженной при  $T = 800^\circ\text{C}$ . Зерна характеризуются большей однородностью по размерам, средний размер составил  $37\text{ nm}$ . Анализ границы раздела пленка–подложка по изображениям с высоким разрешением также показал отсутствие других фаз. На рис. 2, *b* представлено изображение с высоким разрешением зерна перовскита, выросшего на монокристалле сапфира. Межплоскостное расстояние для плоскостей  $\{101\}$  пленки ТБС составляет  $0.28\text{ nm}$ , а для таких же плоскостей сапфира —  $0.347\text{ nm}$ . Разница в 19% приводит к образованию дислокаций и микроступенек (фасеток) на границе раздела слоев. При увеличении температуры отжига до  $1000^\circ\text{C}$  средний размер зерен снижается до  $25\text{ nm}$ , хотя отдельные зерна достигают размеров  $50\text{--}70\text{ nm}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, непосредственно после кри-

сталлизации и после отжига при температуре  $T = 800^\circ\text{C}$  дифрактограммы практически идентичны: на них присутствуют только пики от фазы  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  со структурой перовскита. Преимущественной ориентировки зерен не обнаружено. Для образца, отожженного при температуре  $T = 1000^\circ\text{C}$ , на дифрактограмме появляются дополнительные пики, свидетельствующие о появлении новых фаз (предположительно алюминаты), возникновение которых, по-видимому, обусловлено взаимодействием пленки с подложкой. Для более точного ответа необходимо проведение дополнительных исследований, в частности проведение энерго-дисперсионного анализа.

#### 4. Заключение

Установлено, что после послойной кристаллизации при  $T = 700^\circ\text{C}$  пленка ТБС кристаллизуется в фазу перовскита  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  с тетрагональной решеткой. Средний размер зерен составляет  $17\text{ nm}$ . Дополнительный отжиг всего объема при  $T = 850^\circ\text{C}$  ведет к увеличению размера зерна (средний размер  $37\text{ nm}$ ). Зерна имеют в основном равноосную форму и ориентированы хаотически. Переходные слои на границе ТБС–сапфир не обнаружены. Дальнейшее увеличение температуры отжига до  $1000^\circ\text{C}$  приводило не к ожидаемому увеличению, а к некоторому уменьшению размера зерен (средний размер  $25\text{ nm}$ ), что может быть связано с увеличением скорости зародышеобразования и диффузионными процессами на границе раздела с подложкой.

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

#### Список литературы

- [1] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.S. Sigov. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **16**, 109 (1999).
- [2] Л.С. Коханчик, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, М.И. Яновская. *Изв. РАН. Сер. физ.* **65**, 1283 (2001).
- [3] К.А. Воротилов, Л.С. Коханчик, А.С. Сигов. *Микросистемная техника* **6**, 2 (2002).
- [4] P.V. Burmistrova, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, D.N. Zakharov, O.M. Zhigalina. *Ferroelectrics* **286**, 261 (2003).
- [5] О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, А.С. Кумсков. *Матер. Междунар. научно-техн. конф. „Тонкие пленки и наноструктуры“*. МИРЭА, М. (2004). Ч. 2. С. 30.