

06,13

Создание и исследования структур металл—диэлектрик—полупроводник на основе сегнетоэлектрических пленок

© М.С. Афанасьев¹, Д.А. Киселев^{1,2}, С.А. Левашов¹, А.А. Сивов¹, Г.В. Чучева^{1,¶}

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

¶ E-mail: gvc@ms.ire.mssi.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2019 г.

В окончательной редакции 18 октября 2019 г.

Принята к публикации 23 октября 2019 г.

В работе исследуется влияние температуры синтеза на микроструктуру и электрофизические свойства структур металл—диэлектрик—полупроводник на основе сегнетоэлектрических пленок состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ при формировании на кремниевые подложки p -типа с ориентацией $[100]$. Экспериментально установлено, что увеличение температуры синтеза приводит к улучшению диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрических пленок. Показана температурная стабильность и устойчивость в поведении вольтфарадных характеристик МДП-структур от числа циклов переключения.

Ключевые слова: структуры металл—диэлектрик—полупроводник, сегнетоэлектрические пленки состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, микроструктура, сканирующая зондовая микроскопия, вольтфарадные характеристики, емкость, циклы переключения.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49008.611

1. Введение

В последнее время перспективы создания нового поколения устройств обработки и хранения информации на основе структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) связывают с использованием новых конструктивных как по составу, так и по структуре материалов. В качестве конструктивных материалов в МДП-структурах для устройств энергонезависимой памяти большой интерес представляют сегнетоэлектрические материалы [1].

Перспективным составом сегнетоэлектриков для применения в устройствах энергонезависимой памяти являются твердые растворы титаната бария-стронция ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$). Состав $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ обладает сегнетоэлектрическими свойствами при комнатной температуре. Диэлектрическая постоянная тонких пленок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ остается практически неизменной в широком интервале температур [2].

В работе изучается влияние температуры синтеза на микроструктуру и электрофизические свойства МДП-структур на основе пленок состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, сформированных на кремниевых подложках p -типа.

2. Материалы и методики эксперимента

Для исследований были изготовлены МДП-структуры, представляющие собой кремниевую подложку p -типа

с ориентацией $[100]$ и толщиной $300 \pm 10 \mu\text{m}$, сегнетоэлектрическую пленку состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) и верхний электрод, выполненный из никеля. Сегнетоэлектрическая пленка толщиной $350 \pm 25 \text{nm}$ наносилась на кремниевую подложку методом высокочастотного распыления на установке Плазма-50СЭ (Россия). Конструкция установки и методика осаждения пленок приведены в [3,4]. Температура подложки в процессе синтеза составляла 560°C (BST_{560}) и 620°C (BST_{620}). Верхний электрод из никеля наносился на сегнетоэлектрическую пленку электронно-лучевым методом через теневую маску на установке A700QE/DI12000 (Германия). Для улучшения адгезии никеля к сегнетоэлектрической пленке структура в процессе напыления нагревалась до $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Скорость напыления никеля $2.0 \pm 0.1 \text{ \AA/s}$. Площадь электродов из никеля составляла $2.7 \pm 10^{-4} \text{ cm}^2$, толщина $0.1 \mu\text{m}$.

Рентгенодифракционное исследование показало, что для всех образцов наблюдалось параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости сопряжения ($[100]\text{BST} \parallel [100]p\text{-Si}$).

Топография пленок BST получена в контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research, США) с использованием кантилевера марки CSG10 (НТ-МДТ, Россия). Процессы локальной переполаризации и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с помощью кантилевера Asytec-02 (Asylum Research, США). Обработка и анализ изображений осуществлены в программе Gwyddion.

Исследования электрофизических свойств полученных МДП-структур проведены на измерительном автоматизированном стенде [5] с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A, портативного компьютера с доработанным программным обеспечением и специальной камеры, снабженной нагревательным столиком с термостабилизацией. Эффективная диэлектрическая проницаемость МДП-структур определена на основе измерений, проведенных по методике, изложенной в работах [6,7].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Сканирующая зондовая микроскопия

На рис. 1 представлены изображения топографии пленок BST, синтезированных при температурах 560 и 620°C. Из полученных топографических изображений видно, что пленки сформированы из кристаллитов (зерен). Среднеквадратичная шероховатость поверхности (R_{ms}) составила 3.8 и 4.3 nm для BST₅₆₀ и BST₆₂₀ соответственно. Для количественной оценки размера зерен

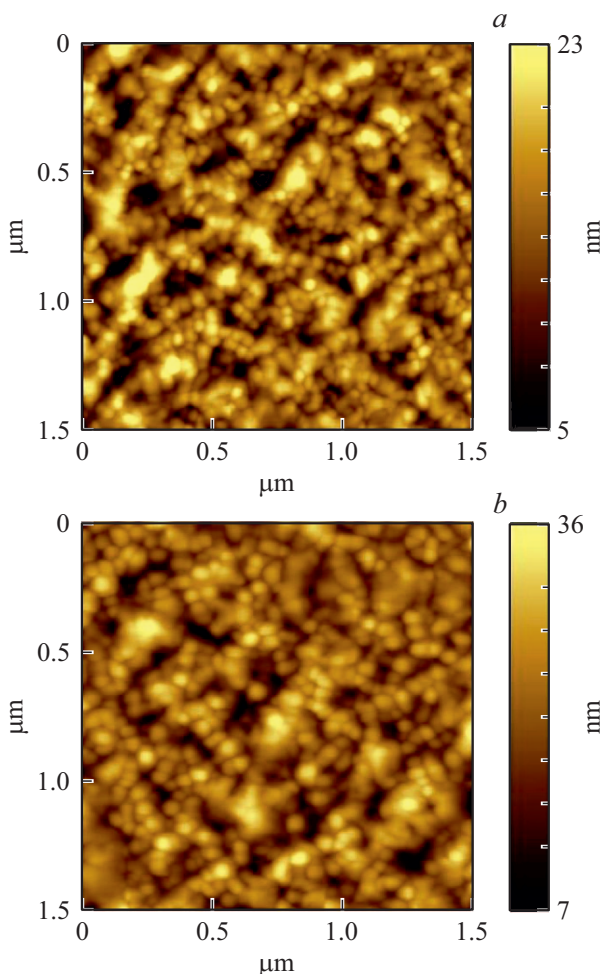


Рис. 1. Изображения поверхности пленок: *a* — BST₅₆₀ и *b* — BST₆₂₀.

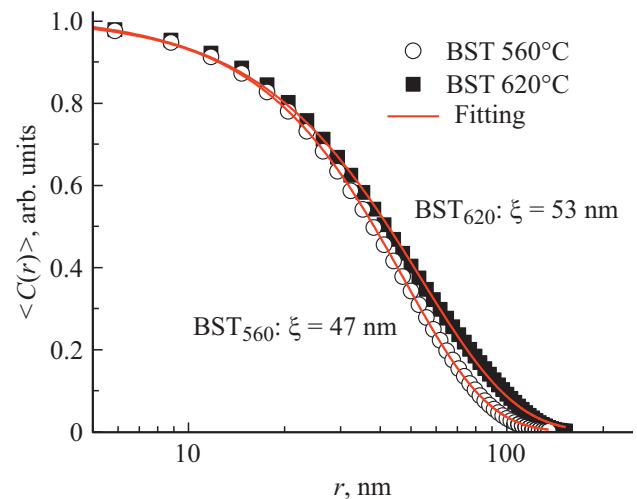


Рис. 2. Профили автокорреляционной функции (символы) и их аппроксимация (линии) для исследуемых пленок BST.

(корреляционной длины ξ) нами использовался метод автокорреляционной функции, подробно описанный в [8]. На рис. 2 показан результат аппроксимации корреляционной функции для определения среднего размера зерен в сегнетоэлектрических пленках. Расчеты показали, что для BST₅₆₀ средний размер зерен составил 47 nm, а для BST₆₂₀ $\xi = 53$ nm.

В исследуемых МДП-структурах наблюдается локальное переключение поляризации под действием постоянного напряжения. На рис. 3, *a* в качестве примера эффекта переполаризации представлен сигнал индуцированного пьезоотклика для пленки BST₅₆₀. Индуцированные макродоменные области создавались путем сканирования пленки постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом, потенциалом создавались две заполяризованные области площадью $8 \times 8 \mu\text{m}$ („светлая область“ — поляризация при +25 V) и $4 \times 4 \mu\text{m}$ („темная область“ — поляризация при -25 V). Полученные индуцированные домены стабильны в течение нескольких часов непрерывного сканирования.

Используя модуль спектроскопии переключения поляризации в режиме СМП, становится возможным получать остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 3, *b*) и тем самым исследовать эффект локального переключения поляризации в наномасштабе. Экспериментально установлено, что пленка BST₆₂₀ характеризуется большими значениями пьезоэлектрического коэффициента ($d_{33} \approx 147 \text{ pm/V}$ при +20 V) по сравнению с BST₅₆₀. Полученное нами значение эффективного пьезокоэффициента согласуется с теоретической работой [9], в которой использовалась нелинейная термодинамическая модель для расчета пьезоэлектрического коэффициента в эпитаксиальных пленках BST в зависимости от состава (Ba/Sr), деформаций несоответствия и температуры. Кроме того, для исследуемых

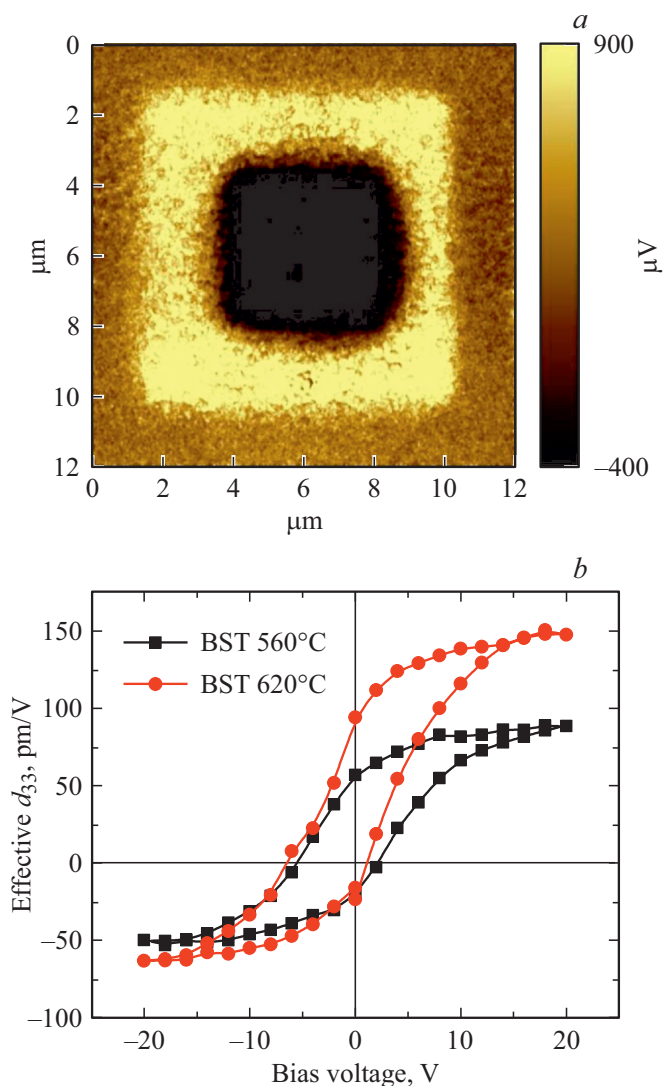


Рис. 3. Сигнал индуцированного пьезоотклика пленки BST₅₆₀ (a), остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса для исследуемых пленок (b).

пленок петли пьезоэлектрического гистерезиса имеют ассиметричный вид, что может быть связано с наличием встроенного электрического поля или с внутренним полем смещения, вызванным кислородными вакансиями и пространственным зарядом, в случае горизонтального смещения петли гистерезиса [10]. Вертикальное смещение обусловлено различными материалами кантилевера (Ti/Ir) и нижнего электрода (Si), что сказывается на контактной разности потенциала между ними [11].

3.2. Электрофизические свойства

На рис. 4 приведены вольтфарадные характеристики (ВФХ) МДП-структур BST₆₂₀ и BST₅₆₀, измеренные при комнатной температуре на частоте 100 kHz. На образец подавалось напряжение смещения V_g от -20 до $+20$ V

(кривые 1, 3) и обратно (кривая 2, 4) с шагом 0.25 V и амплитудой измерительного сигнала 25 mV со скоростью считывания данных 3 точки в секунду.

Зависимости емкости от напряжения смещения имеют форму петли (гистерезис). Ширина петли у обеих МДП-структур составляет 7 ± 0.2 V. Вертикальная ось симметрии петли структур сдвинута в сторону $V_g \approx +2.6$ V. Сдвиг петли 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 межфазной границы Si/BST.

У структуры BST₆₂₀ петля ВФХ имеет более симметричный вид (см. рис. 4, кривые 3, 4), чем у структуры BST₅₆₀ (см. рис. 4, кривые 1, 2). Это позволяет говорить о более стабильном поведении структуры BST₆₂₀.

Структуры BST₆₂₀ характеризуются более высокими значениями емкости по сравнению с аналогичными структурами BST₅₆₀. Максимальные значения емкости наблюдались при $V_g \approx -20$ V и составляли 63 pF и 78 pF для BST₅₆₀ и BST₆₂₀ соответственно.

На рис. 5 представлены измеренные при комнатной температуре и постоянном напряжении смещения $V_g = -20.0$ V частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь МДП-структур BST₆₂₀ и BST₅₆₀. У обоих образцов с ростом частоты емкости падают. При этом структура BST₆₂₀ (кривая 2) демонстрирует более высокие значения емкости в диапазоне $1-1000$ kHz, чем структура BST₅₆₀ (кривая 1).

График частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для обоих объектов идентичен и имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс в диапазоне $1-70$ kHz, переходящий в резкий рост в диапазоне $70-1000$ kHz. Значение тангенса угла диэлектрических потерь в среднем составляет для обеих кривых 0.02 в диапазоне частот $1-70$ kHz и возрастает до значения 0.17 в диапазоне $70-1000$ kHz.

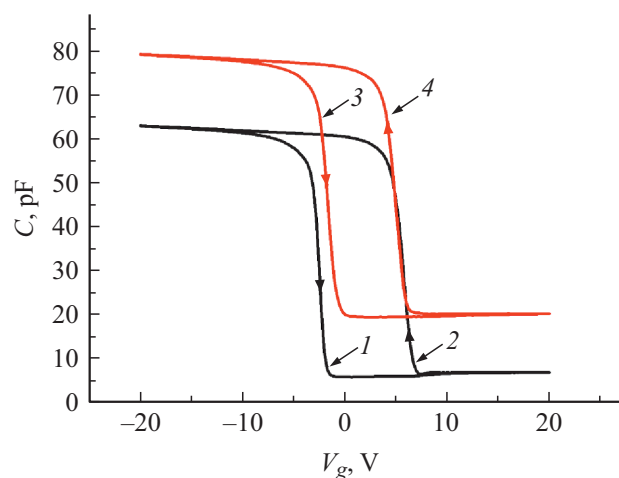


Рис. 4. Вольтфарадные характеристики МДП-структур BST₅₆₀ (кривая 1, 2) и BST₆₂₀ (кривая 3, 4), измеренные при комнатной температуре на частоте 100 kHz.

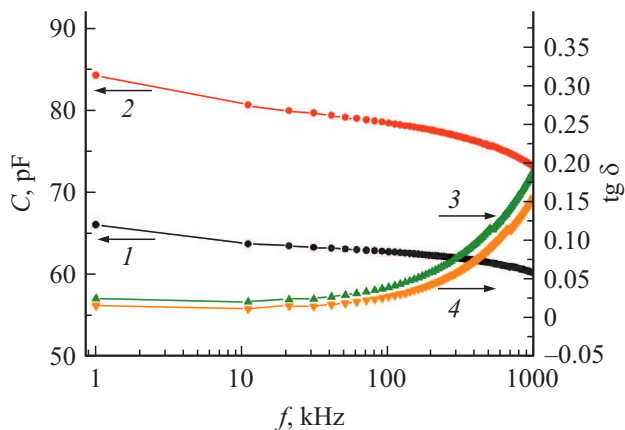


Рис. 5. Частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь МДП-структур BST₅₆₀ (кривая 1, 3) и BST₆₂₀ (кривая 2, 4), измеренные при постоянном напряжении смещения $V_g = -20$ V.

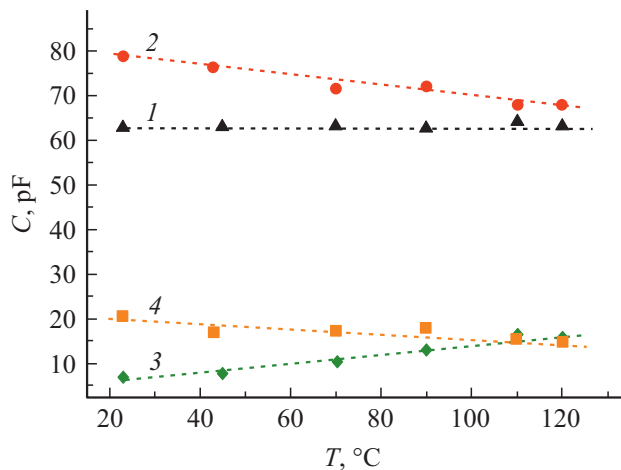


Рис. 6. Температурные зависимости емкости МДП-структур BST₅₆₀ (кривая 1, 3) и BST₆₂₀ (кривая 2, 4).

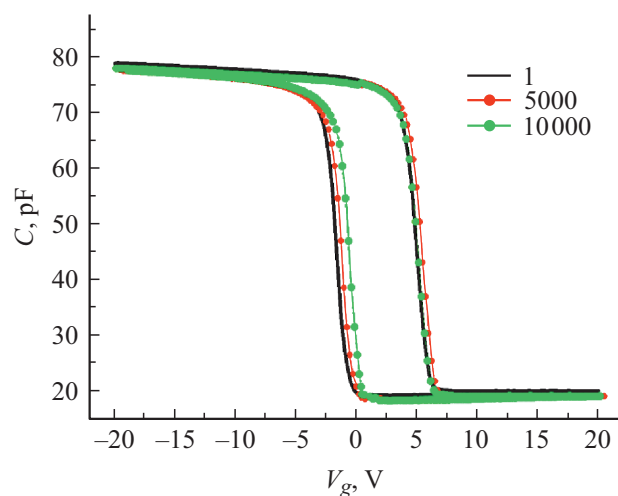


Рис. 7. Вольтфарадные характеристики структуры BST₆₂₀ в зависимости от циклов переключения.

Из температурных зависимостей ВФХ МДП-структур на рис. 6 представлены температурные зависимости емкости образцов при $V_g = 20$ V (кривые 1, 2) и $V_g = -20$ V (кривые 3 и 4). Измерения ВФХ объектов проведены в диапазоне напряжений от -20 до $+20$ V в интервале температур от 23 до 120°C на частоте 100 kHz.

При повышении температуры наблюдается незначительное уменьшение емкости у структуры BST₆₂₀ при $V_g = -20$ V. Напротив, емкость структуры BST₅₆₀ не изменяется при $V_g = -20$ V и незначительно возрастает при $V_g = +20$ V. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что структура BST₅₆₀ более термостабильна по сравнению со структурой BST₆₂₀.

На рис. 7 приведены ВФХ структуры BST₆₂₀ в зависимости от циклов переключений. На образец в течение 0.1 s подавалось напряжение 5 V с интервалом 0.1 s. Проведено 10000 циклов (on/off). ВФХ структуры были измерены после 5000 и 10000 циклов переключений.

Установлено, что после 5000 циклов переключения структуры BST₆₂₀ значение емкости и форма кривой не меняется. После 10000 циклов переключения значение емкости также не меняется, но наблюдается незначительное сужение петли на 0.3 V в правую сторону.

4. Заключение

Проведенные исследования указали на влияние температуры синтеза тонких пленок BST на диэлектрические характеристики МДП-структур на их основе. Установлено, что синтезированные при температуре 620°C образцы обладают более высокими значениями емкости (и, соответственно, диэлектрической проницаемостью) по сравнению со структурами, полученными при 560°C .

Результаты, полученные методом СМП, согласуются с диэлектрическими измерениями: с ростом температуры синтеза увеличиваются и диэлектрические, и пьезоэлектрические характеристики пленок BST $80/20$.

Установлено, что ВФХ структуры BST₆₂₀ после 5000 циклов переключения остаются неизменными.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-29-11029, № 19-07-00271 и № 19-29-03042). Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСиС“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сивов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А.С. Сивога. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Изд-во ЮНЦ РАН, Ростов н/Д, (2008). 224 с.
- [3] М.С. Афанасьев, М.С. Иванов. ФТТ **51**, 1259 (2009).
- [4] Д.А. Киселев, М.С. Афанасьев, С.А. Левашов, Г.В. Чучева. ФТТ **57**, 6, 1134 (2015).
- [5] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ **6**, 110 (1997).
- [6] T. Hamano, D.J. Towner, B.W. Wessels. Appl.Phys. Lett. **83**, 5274 (2003).
- [7] 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).
- [8] М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. ФТТ. **61**, 1948 (2019).
- [9] H. Khassaf, N. Khakpash, F. Sun, N.M. Sbrockey, G.S. Tompa, T.S. Kalkur, S.P. Alpay. Appl. Phys. Lett. **104**, 20, 202902 (2014).
- [10] Q. Lin, D.Y. Wang, Z.G. Chen, W.F. Liu, S. Li. ACS Appl. Mater. Interfaces. **7**, 26301 (2015).
- [11] P. Maksymovych, N. Balke, S. Jesse, M. Huijben, R. Ramesh, A.P. Baddorf, S.V. Kalinin. J. Mater. Sci. **44**, 19, 5095 (2009).

Редактор К.В. Емцев