

05:06

Сегнетоэлектрические материалы для интегральных схем динамической памяти

© Б.М. Гольцман, В.К. Ярмаркин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 3 февраля 1998 г.)

Обсуждаются возможности использования сегнетоэлектрических материалов для создания новых поколений интегральных схем динамической памяти с высокой плотностью записи (до 1 Gbit на одном кристалле). Рассмотрено соответствие удельной емкости и токов утечки тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов требованиям для интегральных схем с различной информационной емкостью. Показано сильное влияние вольт-фарадной зависимости сегнетоэлектрика на удельную емкость и скорость снижения напряжения на конденсаторах при их разряде в процессе хранения информации. Рассматриваются перспективы повышения удельной емкости конденсаторов памяти при использовании релаксорных сегнетоэлектриков.

Развитие вычислительной техники в последние десятилетия определялось ростом информационной емкости интегральных схем динамической памяти оперативных запоминающих устройств. Повышение информационной емкости связано с многократным увеличением количества конденсаторов памяти в интегральной схеме, что достигается уменьшением площади конденсаторов до величин менее $1 \mu\text{m}^2$, увеличением площади интегральной схемы и уменьшением зазоров между конденсаторами. Поскольку емкость конденсаторов при этом не должна существенно уменьшаться, то возникает необходимость резкого повышения их удельной емкости C_s . Так, согласно оценкам [1], для поколений интегральных схем с информационной емкостью 64, 256 Mbit и 1 Gbit значения C_s должны составлять 23, 35 и $100 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ соответственно (при наиболее простой и дешевой планарной конструкции конденсаторов). При этом смена поколений интегральных схем динамической памяти сопровождается уменьшением рабочего напряжения U в результате совершенствования технологии изготовления транзисторов ячеек памяти: 64 Mbit — 3.3 V; 256 Mbit — 2.5 V; 1 Gbit — 1.6 V. Плотность тока утечки конденсаторов j во всех случаях не должна превышать $10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$.

Для повышения удельной емкости конденсаторов памяти перспективно использование тонких пленок сегнетоэлектриков, для которых значения диэлектрической проницаемости ϵ могут достигать нескольких тысяч. При этом для получения требуемых значений удельной емкости необходимо использование сегнетоэлектрических пленок с толщиной d , не превышающей 100–200 nm. С целью повышения стабильности конденсаторов и устранения усталости сегнетоэлектрика при многократном переключении поляризации, связанном с движением доменных стенок, предпочтительны материалы, находящиеся при рабочей температуре в парафазе или в сегнетофазе с узкой петлей гистерезиса [1]. К таким материалам, интенсивно исследуемым в последнее время для использования в конденсаторах памяти, относятся паразелектрики SrTiO_3 (STO) и $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ (BST) при

$x \leq 0.7$ и $T \geq 0$ [2,3], а также сегнетоэлектрики с узкой петлей гистерезиса $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PLZT) при $x = 0.09$, $y = 0.35$ и $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) при $x \cong 0.5$ и толщине пленок менее 100 nm [4] (сужение петли гистерезиса в столь тонких пленках вызвано влиянием на их диэлектрические свойства размерных эффектов, связанных с мелкозернистой структурой пленок, промежуточных слоев на границах раздела пленка–электрод, механических напряжений и др.).

В настоящей работе для ряда сегнетоэлектриков рассматривается соответствие параметров C_s и j пленочных конденсаторов отмеченным выше требованиям. Принято во внимание, что, поскольку большие значения C_s достигаются с пленками малой толщины, при рабочих напряжениях 1.6–3.3 V в пленках действуют сильные электрические поля (до 1 MV/cm). Рассмотрено влияние этих полей на величину C_s , а также на темп снижения напряжения на конденсаторе при его разряде в процессе хранения информации. Оцениваются перспективы повышения C_s конденсаторов с различными сегнетоэлектриками за счет уменьшения толщины пленок, а также за счет повышения их диэлектрической проницаемости.

На рис. 1, а показана зависимость C_s от напряжения на конденсаторе и толщины пленок STO и BST. Как видно, при увеличении U значения C_s уменьшаются приблизительно по линейному закону, что связано с характерным для этих материалов уменьшением ϵ при увеличении напряженности электрического поля [5–7]. Из рис. 1, а видно также (на примере STO), что C_s возрастает при уменьшении d медленнее, чем это следует из выражения для емкости плоского конденсатора ($C_s \propto 1/d$). Возможные причины этого — увеличение объемной доли дефектных слоев на границах пленка–электроды, а также уменьшение диэлектрической проницаемости пленки, вызванное измельчением кристаллических зерен и увеличением напряженности электрического поля.

Согласно данным рис. 1, а, пленки STO толщиной 92 nm приблизительно удовлетворяют требованиям к C_s для информационной емкости 64 Mbit ($C_s = 20 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$

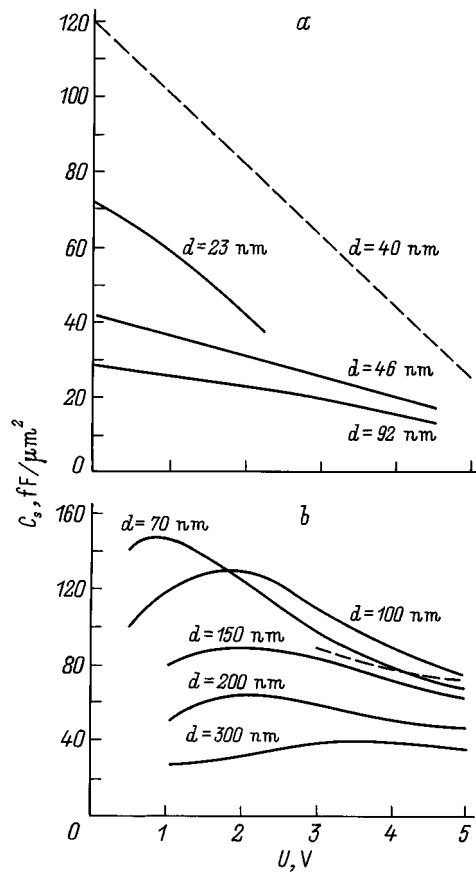


Рис. 1. Зависимости удельной емкости от напряжения для конденсаторов памяти на основе SrTiO_3 [5] (сплошная линия), $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ [11] (штриховая) (a) и $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (сплошная линия) и $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ [4] (штриховая) (b).

при $U = 3.3$ V). При этом плотность тока утечки конденсатора $j < 10^{-8}$ A/cm² [8]. Видно также, что при напряжении 3.3 V поле, действующее в пленке, существенно снижает C_s (на 30%). Основной резерв повышения C_s конденсаторов на основе STO состоит в уменьшении d в пределах допустимых значений $j < 10^{-7}$ A/cm², поскольку возможности увеличения ϵ пленок STO за счет совершенствования технологии их изготовления невелики: для относительно толстых пленок STO величина ϵ достигает 300 [9], что близко к значениям для объемных образцов. Существенные резервы повышения ϵ пленок малых толщин за счет совершенствования технологии также отсутствуют, так как уже сейчас при уменьшении толщины пленок в интервале от 150 до 20 nm ϵ уменьшается всего лишь на 40% (рис. 2) [10–16].

В пленках BST при $x = 0.5$ и $d = 40$ nm получено значение $C_s = 120$ fF/ μm^2 при $U \cong 0$ и оценена чувствительность C_s к напряжению смещения [11]. Используя эту оценку в предположении линейной зависимости $C(U)$ (рис. 1), можно определить величину C_s при значениях U , соответствующих различной информации

онной емкости интегральных схем памяти. Оценка дает $C_s = 71$ fF/ μm^2 при $U = 2.5$ V и $C_s = 90$ fF/ μm^2 при $U = 1.6$ V. Поскольку при $U = 1.6$ –2.5 V $j < 10^{-8}$ A/cm² [11], то пленки BST обеспечивают требования к C_s , U и j_L для 256 Mbit и близки (по величине C_s) к требованиям для 1 Gbit. Как видно из приведенных данных, поле, действующее в пленке, снижает величину C_s на 40% при $U = 2.5$ V и на 25% при $U = 1.6$ V. Здесь, как и в случае пленок STO, имеется возможность повышения C_s за счет уменьшения толщины пленок в пределах допустимых значений плотности тока утечки.

В отличие от STO для BST переход от объемных образцов к пленочным, так же как и уменьшение d от 500–1000 до 20 nm, резко снижает ϵ (в 3 раза и более). Очевидно, специфика процесса формирования пленок, заключающаяся в одновременном образовании и росте большого числа кристаллических зерен, вызывает в случае BST большее (по сравнению с STO) ухудшение совершенства структуры как в объеме пленок, так и в приэлектродных областях. Под ухудшением совершенства структуры пленок подразумевается связанное с измельчением зерен и блоков развитие межкристаллитных границ, увеличение концентрации примесей и вакансий, других точечных дефектов, дислокаций, рост механических макро- и микронапряжений. Сильное ухудшение структуры пленок BST можно объяснить более сложным составом твердого раствора BST по сравнению с индивидуальным химическим соединением SrTiO_3 (STO). Сказанное позволяет предположить, что в случае BST имеются резервы повышения C_s за счет совершенствования технологии изготовления пленок, приводящего к увеличению ϵ .

Следует отметить, что при улучшении совершенства структуры пленок STO и BST зависимость $C(U)$ становится более резкой. Так, если при $U = 0.8$ V ($E = 210$ kV/cm) в пленках BST толщиной 38 nm значение C_s уменьшается на 15% [17], то для пленок того же состава толщиной 1000–1200 nm с крупнозернистой структурой (отжиг при 1150°C) уменьшение C_s (при таком же E) составляет 30% [7]. Это обстоя-

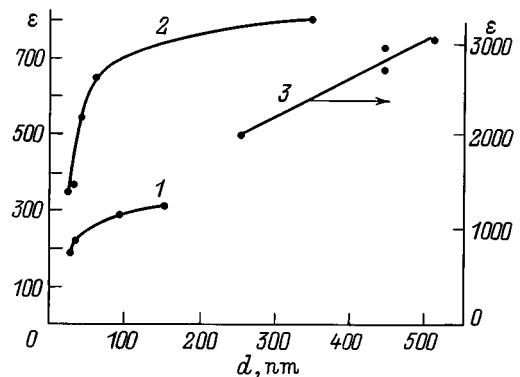


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости пленок SrTiO_3 (1), $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (2) и $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.1PbTiO_3 (3) от толщины [5,10–16].

тельство снижает эффект повышения C_s пленок BST при улучшении совершенства их структуры, а также приводит к увеличению скорости падения напряжения на конденсаторе в результате его разряда при хранении информации. Действительно, снижение напряжения при разряде конденсатора вызывает повышение емкости, что в свою очередь дополнительно снижает напряжение, емкости опять возрастает и т.д.

Имея в виду, что скорость падения напряжения на конденсаторе не должна быть очень велика, определим изменение со временем t начального напряжения U_0 . Для простоты расчета примем $j = U/R$, где $R = \text{const}$. Рассмотрим, согласно рис. 1, a , линейную зависимость

$$C(U) = C_0 - BU, \quad (1)$$

где B — постоянный коэффициент.

Приравнявая производную dQ/dt ($Q = CU$ — заряд конденсатора) току утечки, получим

$$dQ/dt = CdU/dt + UdC/dUdU/dt = -U/R. \quad (2)$$

Из (1) и (2) имеем

$$dt = 2BRdU - C_0RdU/U. \quad (3)$$

Интегрируя (3), получим

$$U/U_0 \exp[2B(U_0 - U)/C_0] = \exp(-t/RC_0). \quad (4)$$

Соотношение (4) позволяет определить, насколько под влиянием зависимости $C(U)$ сократится время разряда до заданной величины U либо насколько увеличится падение U за заданное время разряда. Оценка, выполненная для зависимости $C(U)$ пленок BST (рис. 1, a), показала, что время снижения U на 10% конденсатора, заряженного до $U_0 = 2.5$ В, сокращается из-за зависимости $C(U)$ в 4 раза, а при заданном времени разряда снижение достигает 30% вместо 10% для случая, когда $C(U)$ не учитывается.

На скорость снижения напряжения при разряде конденсатора влияет также характер зависимости $j(U)$. Эта зависимость определяется структурой и составом пленки, а также потенциальными барьерами на границах пленка–электроды. Как правило, зависимость $j(U)$ отклоняется от закона Ома в сторону более сильного снижения тока утечки при уменьшении напряжения. Это замедляет разряд конденсатора. Для приближенной оценки влияния зависимости $j(U)$ на изменение напряжения на конденсаторе при разряде сравним средние значения токов утечки за время снижения напряжения на 10% (от $U = 2.5$ В) при омической зависимости $j(U)$ и при более сильной зависимости, приведенной в [11]. В последнем случае средний ток утечки и, следовательно, скорость разряда конденсатора оказываются на 10% меньше, чем в случае омической зависимости, т.е. напряжение при разряде уменьшится на 9%. Таким образом, влияние отклонения зависимости $j(U)$ от закона Ома незначительное.

На рис. 1, b показаны зависимости C_s от U пленок PZT ($x = 0.5$) и PLZT ($x = 0.09$, $y = 0.35$), построенные на основании данных [4]. В отличие от соответствующих данных для STO и BST эти зависимости для PZT имеют максимум, отражающий, по-видимому, тот факт, что пленки находятся в сегнетофазе, и действующие в пленках поля близки к коэрцитивным. Отличие от пленок STO состоит в том, что, как видно из рис. 1, в практически интересной области $U = 1.6$ – 2.5 В у пленок PZT толщиной 100–300 нм C_s изменяется в соответствии с законом $C_s \propto 1/d$. Это объясняется слабой зависимостью $\varepsilon(E)$ в указанном диапазоне напряжений (усиление поля при уменьшении d не влияет существенно на емкость). При больших U снижение емкости под действием поля усиливается, что ослабляет зависимость $C_s(d)$. В результате кривая $C_s(U)$ для $d = 70$ нм при $U > 1.7$ В расположена ниже кривой для $d = 100$ нм. Благодаря слабой зависимости $C(U)$ при рабочих напряжениях 1.6–2.5 В в случае PZT должен незначительно проявляться отмеченный выше эффект увеличения скорости падения напряжения при разряде конденсатора из-за роста C_s при снижении U .

Для пленок PZT при $U = 1.6$ В (согласно требованиям для информационной емкости, равной 1 Gbit) и при $d = 70$ – 100 нм $C_s = 130$ фФ/μм² [4], что превышает минимально необходимую для этой информационной емкости величину 100 фФ/μм². Однако при этом j превышает 10^{-7} А/см² ($j = 5 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Есть возможность снизить j , увеличивая d , и тем самым приблизиться к требованиям для 1 Gbit.

Можно считать, что параметры конденсаторов на основе PLZT также близки к требованиям для информационной емкости 1 Gbit. Так, при $U = 1.6$ В $j \cong 10^{-7}$ А/см² (для пленок толщиной 150 нм [4]), а экстраполяция зависимости $C_s(U)$ (рис. 1, b) дает величину $C_s \cong 100$ фФ/μм² при этом напряжении.

Следует отметить, что значениями параметров C_s , U и j не охватывается весь комплекс требований к конденсаторам памяти и в отношении соответствия другим требованиям могут быть проблемы. Например, в [18] наблюдалось снижение ε пленок BST на 10% после 10^9 циклов заряд–разряд с электродами из Ir и на 30% после 10^8 циклов при электродах из Pt, что намного меньше требуемых 10^{12} циклов [19]. Поэтому необходимо рассматривать возможность использования и других сегнетоэлектрических материалов, помимо рассмотренных выше.

Перспективными представляются соединения и их твердые растворы из обширного семейства сегнетоэлектриков со структурой перовскита с размытым фазовым переходом (так называемых сегнетоэлектриков релаксорного типа). Эти материалы были открыты и детально исследованы в работах Г.А. Смоленского с сотрудниками [20]. Отличительными особенностями указанных материалов являются высокие значения ε и узкая петля диэлектрического гистерезиса.

Имеющиеся в литературе немногочисленные сведения о свойствах тонких пленок из указанных материалов относятся к сравнительно толстым пленкам ($d \geq 250$ nm), поэтому, несмотря на достаточно высокие значения ε в этих пленках, величины C_s конденсаторов на их основе существенно ниже, чем для конденсаторов на основе BST, PZT и PLZT. Так, для конденсаторов на основе $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) $C_s = 67$ fF/ μm^2 при $d = 500$ nm и $\varepsilon = 3800$ [21], для твердого раствора $0.9\text{PMN}-0.1\text{PbTiO}_3$ (PT) $C_s = 70$ fF/ μm^2 при $d = 250$ nm и $\varepsilon = 2000$ [16], для $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) $C_s = 15$ fF/ μm^2 при $d = 2700$ nm и $\varepsilon = 4500$ [22]. Эти величины говорят о значительном снижении ε данных материалов при переходе от объемных образцов к тонким пленкам (например, в объемных образцах твердого раствора $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$ $\varepsilon = 30\,000$ [23]), что указывает на наличие больших резервов для повышения C_s конденсаторов за счет увеличения ε пленок при совершенствовании технологии их получения. Возможно повышение C_s и за счет снижения d .

Заключение

1. Оценка удельной емкости C_s конденсаторов памяти на основе сегнетоэлектриков с учетом их вольт-фарадной зависимости и токов утечки показывает, что значения C_s конденсаторов с пленками STO и BST отвечают требованиям для интегральных схем динамической памяти с информационной емкостью 64 и 256 Mbit соответственно. Значения C_s конденсаторов с пленками PZT и PLZT близки к требованиям для информационной емкости 1 Gbit.

2. Конденсаторы с пленками релаксорных сегнетоэлектриков (PMN, PMN-PT, PST) в настоящее время по величине C_s уступают конденсаторам на основе BST, PZT и PLZT, но имеются значительные резервы повышения их удельной емкости как за счет уменьшения толщины пленки, так и за счет сокращения большого разрыва в значениях ε пленок и объемных материалов. Такие резервы есть также у конденсаторов на основе BST.

3. Расчет показывает, что в конденсаторах с пленками, находящимися в парафазе (на примере BST), скорость падения напряжения при разряде существенно возрастает из-за сильной вольт-фарадной зависимости. В конденсаторах с пленками, находящимися в сегнетофазе (PZT), при полях, близких к коэрцитивным, этот эффект должен проявляться в слабой степени.

Авторы выражают благодарность В.В. Леманову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 97-2017).

Список литературы

- [1] Kotecki D.E. // Integrated Ferroelectrics. 1997. Vol. 16. N 1–4. P. 1–19.
- [2] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [3] Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A. // Phys. Rev. 1996. Vol. B54. N 5. P. 3151–3157.
- [4] Jones R.E., Maniar P.D., Campbell A.C. et al. // Integrated Ferroelectrics. 1994. Vol. 5. N 3. P. 235–244.
- [5] Abe K., Komatsu Sh. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. Pt. 2. P. L1157–L1159.
- [6] Гольцман Б.М., Дедык А.И., Леманов В.В. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 2493–2501.
- [7] Гольцман Б.М., Леманов В.В., Дедык А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 15. С. 46–52.
- [8] Abe K., Komatsu Sh. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. Pt. 1. P. 2985–2988.
- [9] Liang S., Chem C.S., Shi Z.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 26. P. 3563–3565.
- [10] Lee W.-J., Kim H.-G., Yoon S.-G. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 10. P. 5891–5894.
- [11] Baumert B.A., Chang L.-H., Matsuda A.T. et al. // Integrated Ferroelectrics. 1997. Vol. 17. N 1–4. P. 165.
- [12] Hwang C.S., Park S.O., Cho H.-J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 19. P. 2819–2821.
- [13] Hwang C.S., Kang C.S., Cho H.-J. et al. // Integrated Ferroelectrics. 1996. Vol. 12. N 2–4. P. 199–213.
- [14] Nagakari Sh., Kamigaki K., Nambu Sh. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 35. Pt. 1. N 9B. P. 4933–4935.
- [15] Udayakumar K.R., Chen J., Kumar V. et al. // Proc. 7th Intern. Symp. Applic. Ferroel. Urbana–Champaign, 1990. P. 744–746.
- [16] Francis L.F., Payne D.A. // Proc. 7th Intern. Simp. Applic. Ferroel. Urbana–Champaign, 1990. P. 263–266.
- [17] Cho H.-J., Kang C.S., Hwang C.S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. N 7A. P. L874–L876.
- [18] Cha S.Y., Jang B.-T., Kwak D.-H. et al. // Integrated Ferroelectrics. 1996. Vol. 17. N. 1–4. P. 187–195.
- [19] Paik D.-S., Shin H.-Y., Choi H.-W. et al. // Ferroelectrics. 1997. Vol. 200. N 1–4. P. 185–195.
- [20] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [21] Tantigate C., Lee J., Safari A. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. N 13. P. 1611–1613.
- [22] Patel A., Shorrocks N., Whatmore R. // Ferroelectrics. 1992. Vol. 134. N 1–4. P. 343–348.
- [23] Smirnova E.P., Rubinshtein O.V., Isupov V.A. // Ferroelectrics. 1993. Vol. 143. N 1–4. P. 263–270.