

05:06:09

## Исследование влияния примесей марганца на диэлектрические характеристики пленок BSTO

© С.Ф. Карманенко,<sup>1</sup> А.И. Дедык,<sup>1</sup> Н.Н. Исаков,<sup>1</sup> А.С. Гордейчук,<sup>1</sup>  
А.А. Семенов,<sup>1</sup> Л.Т. Тер-Мартirosян,<sup>1</sup> J. Hagberg<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Microelectronics Laboratory, University of Oulu, Oulu, Finland

(Поступило в Редакцию 29 июня 2000 г.)

Проводилось сравнение вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик сегнетоэлектрических пленок BSTO, содержащих примесь диоксида марганца ( $\sim 1.5\text{--}2\text{ mol}\%$ ), и беспримесных образцов. Показано, что в образцах, легированных Mn,  $\text{tg}\delta$  уменьшался до  $10^{-3}$ , а также изменялся характер зависимости  $\text{tg}\delta$  от приложенного напряжения. ВАХ таких образцов были строго омическими и при больших напряжениях не имели участков нелинейного возрастания тока. Предложена модель влияния Mn в пленках BSTO на зарядовое состояние дефектов, обусловленных кислородными вакансиями.

Исследования влияния различных примесей на ВЧ-СВЧ диэлектрические характеристики пленок  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BSTO) начали проводиться в 70-е годы [1] и продолжались в работах ряда организаций в стране [2,3] и за рубежом [4,5]. В основном изучалось влияние таких примесей, как Zr, Sn [2–5], Zn, Ca, Mg [1,6]. В последние годы физико-технологические исследования сегнетоэлектрических пленок (СЭП) для целей радиоэлектроники возобновились. Например, в [7] изучалась BSTO керамика с добавками окиси магния, но заметного улучшения диэлектрических характеристик не удалось добиться. Снижение тангенса диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) керамик менее 0.01 наблюдалось только при значительных весовых добавках порошка оксида магния (до 50 mol.%). Однако в этом случае диэлектрическая проницаемость сильно уменьшалась и управляемость СЭП конденсатора практически отсутствовала.

В работе [3] исследовались монокристаллы  $\text{SrTiO}_3$  (STO), выращенные в газоплазменном процессе, с различными добавками двуокиси марганца ( $\sim 0.1\text{ mol}\%$ ) в шихту при плавлении. Для исходных беспримесных кристаллов было обнаружено, что после воздействия электрического поля до значения  $\sim 10^5\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  и возврате СЭП-конденсатора в нулевое поле значение диэлектрической проницаемости  $\text{SrTiO}_3$  уменьшалось в 1.5–2 раза, т. е. наблюдался сильный гистерезис —  $\eta = C_0 - C(0)/C_0$ . Гистерезис на вольт-фарадных характеристиках (ВФХ) объяснялся появлением остаточного поля, обусловленного объемным зарядом, и связывался с дефицитом кислорода [8,9].

Наряду с отклонениями катионного состава и деформационными напряжениями [10] сильное влияние на характеристики СЭП оказывает состояние кислородной подрешетки. Вакансии кислорода в СЭП приводят к появлению электропроводности (токам утечки), быстрому старению и увеличению диэлектрических потерь [11]. В легированных марганцем кристаллах наблюдалось

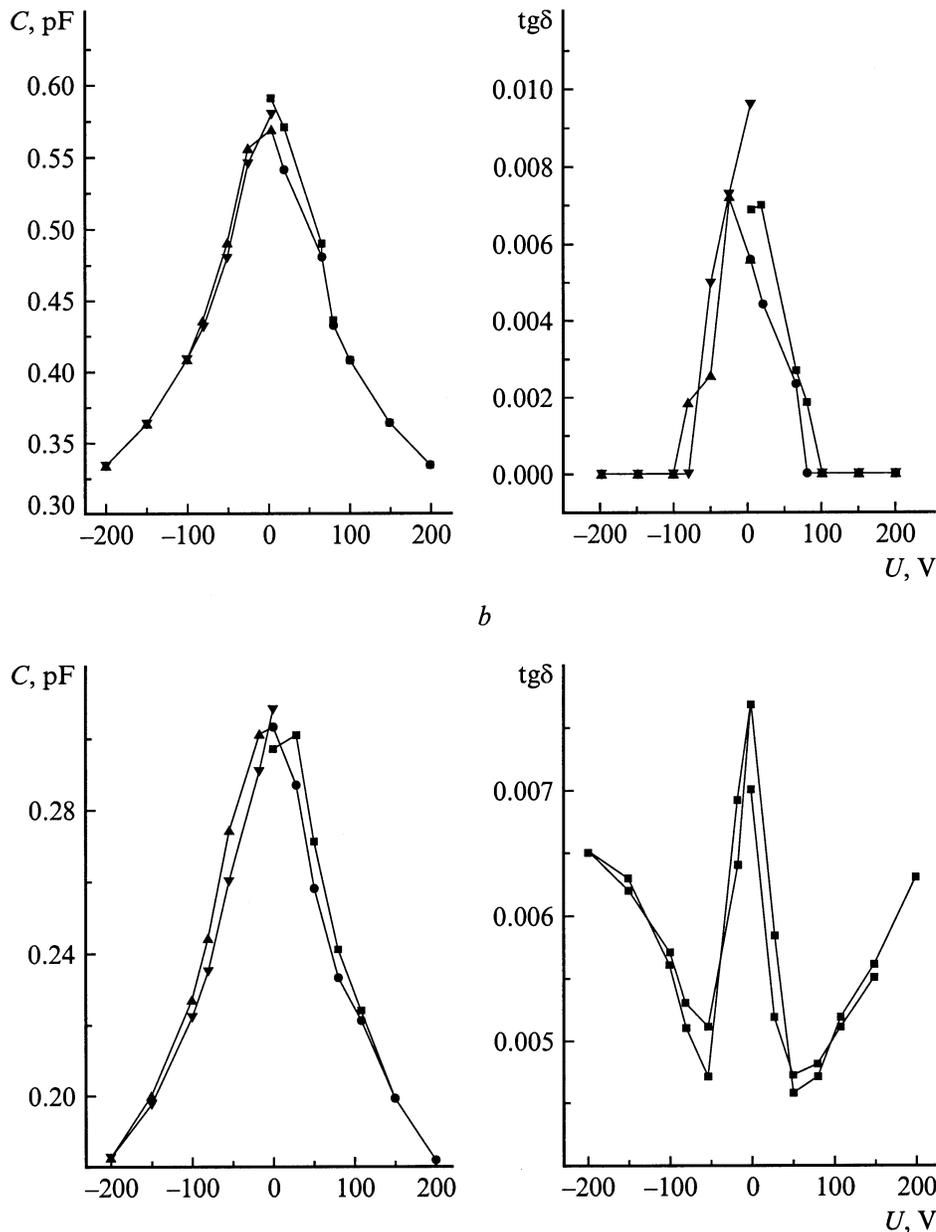
снижение начальной емкости плоских конденсаторов [4], гистерезиса на ВФХ и  $\text{tg}\delta$ .

Начальная емкость уменьшалась с увеличением процентного содержания марганца от 5320 pF для нелегированного образца до 1140 pF для образца с содержанием Mn  $\sim 0.1\text{ mol}\%$ . С увеличением процентного содержания марганца сильно снижается управляемость  $K = (C(0)/C(500\text{В}))$ : от 19 для нелегированного образца до 4.2 для образца, содержащего 0.1 mol.% марганца (при  $T = 4.2\text{ K}$ ). Следует отметить практически полное отсутствие гистерезиса на зависимости  $C(U)$  для образцов, легированных марганцем.

В работе [5] исследовалось влияние малых добавок оксида или карбоната марганца на характеристики пленок BSTO, полученных в процессе лазерного распыления керамической мишени. На пленках, содержащих 1% примеси марганца, удалось добиться очень высоких характеристик. На структурах BSTO/LAO, измеренных на частоте  $f = 10\text{ GHz}$  при  $T = 300\text{ K}$ , управляемость составила 56% или  $\sim 1.5\text{--}1.6$ . При этом начальная диэлектрическая проницаемость имела значение  $\epsilon = 1800$  и  $\text{tg}\delta \approx 0.006$ . Физические механизмы подобного эффекта в данной работе не обсуждаются.

Процессы, приводящие к значительным изменениям диэлектрических характеристик сегнето-конденсаторов, содержащих примесь марганца, связаны с компенсацией положительно заряженных вакансий кислорода. Однако вопросы о том, каково действие этого механизма и чем обусловлено существенное различие в концентрациях Mn для монокристаллов и пленок, приводящих к заметным изменениям диэлектрических характеристик, остаются невыясненными.

С целью изучения этих вопросов были проведены технологические процессы ионно-плазменного распыления BSTO мишеней, содержащих 0, 1.0, 1.75, 2.0 wt% примеси  $\text{MnO}_2$  при отношении Ba/Sr  $\approx 1$ , и выращивание пленок. Состав и структура анализировались с помощью

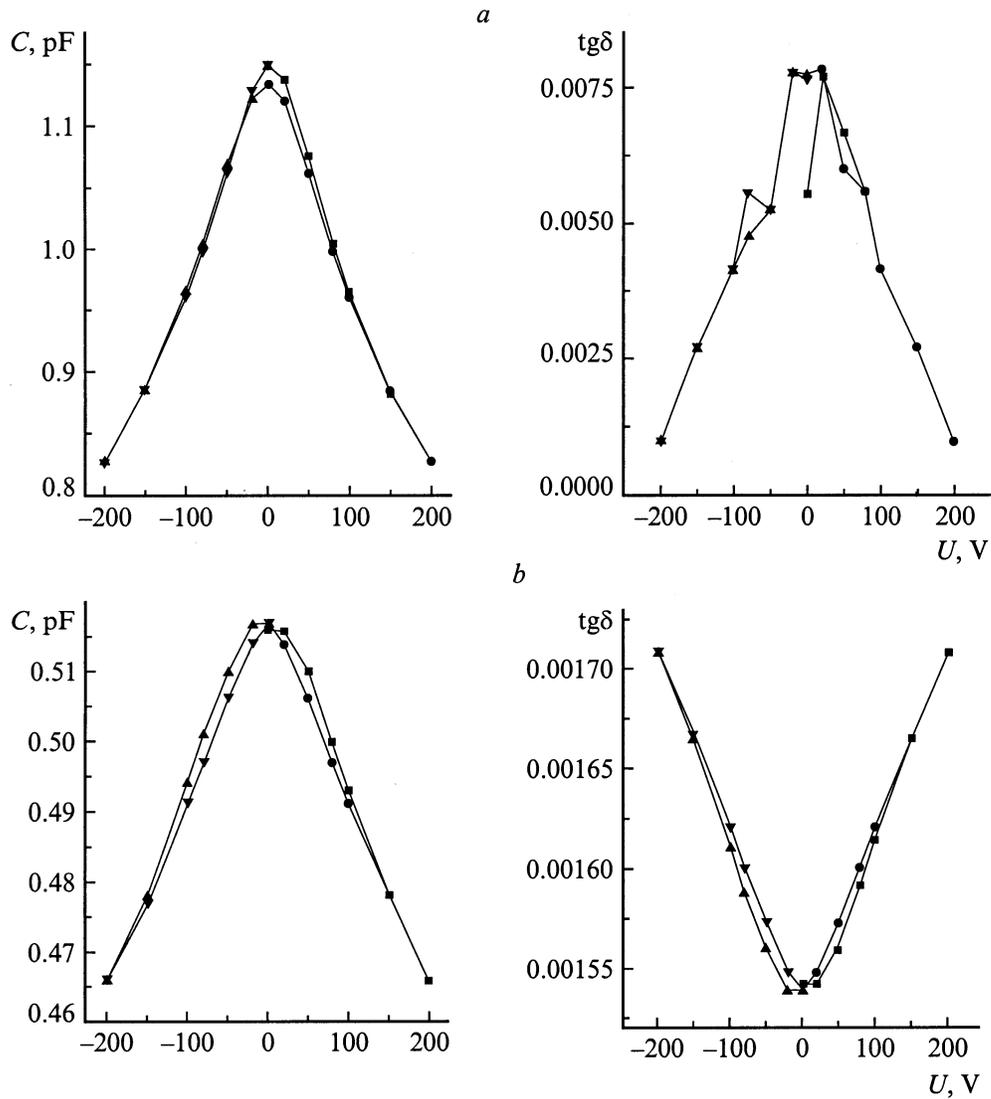


**Рис. 1.** Вольт-фарадные характеристики и зависимости  $\text{tg } \delta$  от приложенного напряжения, измеренные на планарных конденсаторах BSTO/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : *a* — без примесей, *b* — содержащих  $\sim 2$  mol.% оксида марганца.

рентгеновской дифракции, метода рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ) [10] и метода комбинационного рассеяния света (КРС). На сегнето-пленках, выращенных на подложках LAO, сапфира и поликора, были изготовлены планарные конденсаторы с электродами из меди. Измерение диэлектрических характеристик конденсаторов проводилось на частоте 1 МГц. На рис. 1 приведены сравнительные диэлектрические характеристики пленок без примесей и с примесью Mn, выращенных на сапфире  $[10\bar{1}2]$ - $\alpha$ . Технологический процесс проводился в следующем режиме: мишень  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  имела индекс  $x = 0.55$ , распыление выполнялось в среде кислорода, температура подложки  $\sim 650^\circ\text{C}$ , скорость роста пленки

$\sim 0.1 \mu\text{m/h}$ . Для некоторых пленок применялся "ex-situ" отжиг в кислороде при  $900^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*). В результате отжига существенно снижались  $\text{tg } \delta$  — в 2.5–3 раза, но уменьшалась управляемость (на 30–50%). При напряжении более 100 В на планарных СЭП конденсаторах значения  $\text{tg } \delta$  становятся ниже  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ . Гистерезисные эффекты на ВФХ образцов, прошедших отжиг, возрастают.

В пленках BSTO, содержащих примесь марганца (рис. 1, *b*), гистерезис становится более заметным (достигает  $\sim 5\%$ ); характер зависимости  $\text{tg } \delta$  от напряжения смещения сильно изменяется. В беспримесных пленках не наблюдается снижения потерь в электрическом по-



**Рис. 2.** Вольт-фарадные характеристики и зависимости  $\text{tg } \delta$  от приложенного напряжения, измеренные на планарных конденсаторах BSTO/LAO: *a* — без примесей, *b* — содержащих  $\sim 2 \text{ mol.}\%$  оксида марганца.

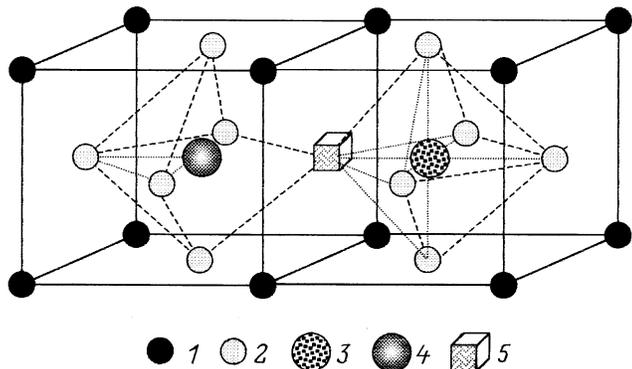
ле до  $10^5 \text{ V/cm}$ , а для некоторых образцов за режим снижением следует значительное возрастание  $\text{tg } \delta$  при  $3 \times 10^4 \text{ V/cm}$ . На большинстве исследованных пленок, содержащих примесь марганца в количестве 1.5–2.0%, значение  $\text{tg } \delta$  на ВЧ было ниже  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Другое поведение демонстрируют пленки BSTO, выращенные на подложках LAO (рис. 2). Отжиг не оказывает заметного влияния на ВФХ и зависимость  $\text{tg } \delta(T)$ , но примесь марганца приводит к значительному снижению  $\epsilon$ . Изменяется характер зависимости  $\text{tg } \delta(U)$ . Электрическое смещение приводит к увеличению  $\text{tg } \delta$ , что, вероятно, свидетельствует об отсутствии в этих образцах механизма потерь, обусловленного заряженными дефектами [12].

Использование различных методов диагностики для исследования пленок BSTO:Mn связано с большими затруднениями в определении содержания Mn вследствие

близкой природы Ti ( $z = 22$ ) и Mn ( $z = 25$ ). Применение характеристического рентгеновского излучения позволяет установить только следы присутствия марганца. По спектрам КРС не наблюдалось какого-либо различия пленок BSTO с одинаковым содержанием Ba/Sr, выращенных на различных подложках, и пленок, содержащих примесь. Рентгено-структурный анализ СЭП, выращенных на поликоре, позволил установить, что в образцах присутствует фаза  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Mn}_{0.33}, \text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3-2.84}$ , близкая по структуре к основной фазе  $\text{BaSrTiO}_3$ , с параметром решетки  $\sim 0.395 \text{ nm}$ .

Таким образом, измерения и аналитические исследования показали, что ионы марганца могут частично замещать позиции титана. Известно, что титан в соединении  $\text{BaSrTiO}_3$  имеет в основном валентность (+4), но может проявлять и валентность (+3) [13]. В пленках титаната бария образуется модифицированная



**Рис. 3.** Модель компенсации кислородной вакансии  $[V_O]^{2+}$  точечным дефектом замещения  $[Mn_{Ti}]^{2+}$   $(Ba_xSr_{1-x})^{2+}Ti_{1-y}^{4+}[Mn_{Ti}]_y^{2+}O_{3-z}^{2-}[V_O]_z^{2+}$ . 1 — Ba(Sr) — A, 2 — O X, 3 — Ti B, 4 —  $Mn_{Ti}$  — дефект замещения, 5 — вакансия кислорода.

фаза  $Ba(Ti_{0.48}^{+3}Ti_{0.52}^{+4})O_3$ , которая имеет несовершенную тетрагональную структуру. Дефектная фаза идентифицируется по расщеплению рефлексов (200) и (002) на рентгенограммах и является тетрагональным искажением перовскитной ячейки. Ион марганца имеет размер, сопоставимый с ионом титана, близкое значение электроотрицательности ( $\sim 1,5$ ) [14], но при этом является элементом, который может изменять валентность.

Если предположить, что марганец  $Mn^{+2}$  занимает позиции  $Ti^{+4}$ , образуя дефект замещения, то его зарядовая модель может быть представлена в следующем виде (рис. 3):  $(Ba_xSr_{1-x})^{2+}Ti_{1-y}^{4+}[Mn_{Ti}]_y^{2+}O_{3-z}^{2-}[V_O]_z^{2+}$ .

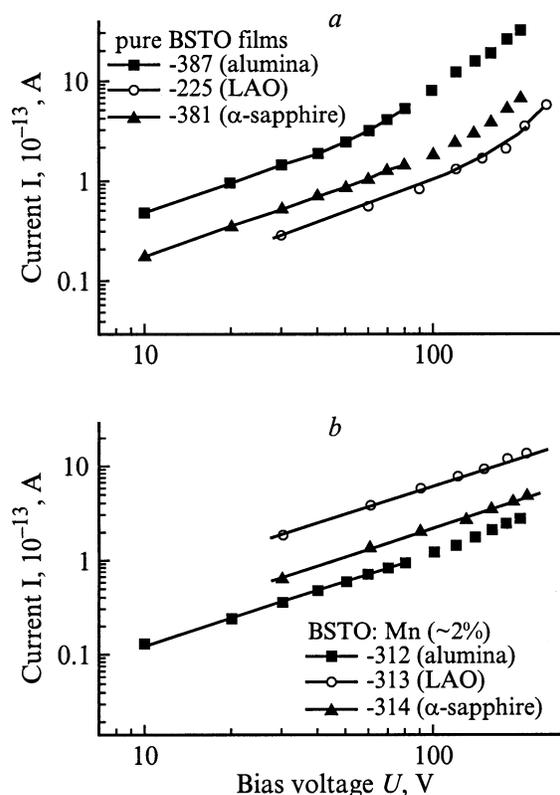
Вероятно, вакансии кислорода создают неглубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне титаната бария-стронция. Ионизация этих уровней активизирует процесс электропроводности. Частичное замещение ионов титана марганцем компенсирует положительный заряд кислородных вакансий, что также отражается на электропроводности образцов. Это подтверждают исследования ВАХ конденсаторов. Экспериментальные исследования ВАХ конденсаторов проводились на постоянном токе косвенным методом по падению напряжения на измерительном резисторе, находящемся во входном блоке электрометра.

На рис. 4 приведены ВАХ трех СЭП планарных конденсаторов, измеренных при комнатной температуре. Конденсаторы были сформированы на различных подложках: поликор, сапфир и алюминат лантана. Зависимости "чистых" и легированных образцов имеют важные различия, связанные, по-видимому, с концентрационными соотношениями и достаточным уровнем легирования кристаллов и пленок для компенсации вакансий. Всего 0.01 mol.% примеси марганца в монокристалле приводит к значительным изменениям диэлектрических характеристик, только около 1 mol.% примеси оксида марганца приводит к существенным изменениям диэлектрических характеристик пленок BSTO.

Важное значение имеет положение, занимаемое примесным атомом в узле кристаллической решетки, как это показано на рис. 3, или атом Mn попадает в межузельное состояние, межблочное или межгранульное пространство. В монокристаллах отсутствует межгранульная фаза и атомы примеси, находящиеся в расплаве, из которого выращивается кристалл, имеют больше возможности занимать положение в кристаллической решетке.

В пленках, обладающих высоким уровнем структурного совершенства и гомогенности, содержание межблочной фазы существенно меньше, чем в поликристаллических пленках. Примером таких структур являются образцы, выращенные в одинаковых режимах на подложках LAO и поликора, ВФХ и ВАХ которых приведены на рис. 2 и 4.

ВАХ нелегированных образцов имеют ярко выраженные нелинейные участки зависимости тока от напряжения, которые начинаются при напряжении  $\sim 80$  В. Подобная нелинейность ВАХ наблюдалась при исследовании электропроводности специально не легированных монокристаллов STO [15] и объясняется наличием перескокового механизма электропроводности по типу эффекта Френкеля-Пула. По-видимому, в нелегированных пленках BSTO также имеет место активационный характер электропроводности, связанный с наличием кислородных вакансий. По линейным участкам ВАХ можно



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики СЭП конденсаторов на основе BSTO пленок без примесей (a), BSTO пленок, содержащих  $\sim 2$  mol.% оксида марганца (b).

сказать, что образцы, выращенные на подложках из алюмината лантана, имели меньшую электропроводность.

В пленках, содержащих примесь Mn ( $\sim 2$  mol.%), нелинейные участки ВАХ практически не наблюдались, т. е. в данном случае можно предположить, что центры, ответственные за активационный механизм электропроводности, были скомпенсированы примесью Mn. Наименьшая электропроводность наблюдалась для структур BSTO/поликор.

Особенности зависимости  $\text{tg } \delta(U)$  для BSTO/поликор, BSTO/LAO и BSTO/ $\alpha$  указывают на различный характер дефектообразования. Понижающийся фактор диэлектрических потерь с увеличением напряжения смещения, вероятно, свидетельствует об избыточном положительном объеме заряда в СЭП. Инжекция электронов вследствие напряжения, приложенного к электродам, компенсирует заряд и  $\text{tg } \delta$  понижается. Для легированных пленок BSTO/LAO наблюдается обратный характер зависимости —  $\text{tg } \delta$  возрастает с увеличением  $U$ . Вероятно, уровень легирования пленок BSTO/LAO ( $\sim 2$  mol.%) превышает оптимальный уровень, т. е. концентрация донорных примесей  $N(\text{Mn}_{\text{Ti}})$  больше  $N[\text{V}_\text{O}]$ .

В легированных структурах BSTO/поликор и BSTO/ $\alpha$  при малых электрических смещениях происходит компенсация заряда на кислородных вакансиях. При значении электрического поля  $\sim 3 \cdot 10^4$  В/см объемный заряд становится скомпенсированным и, сверх того, инжектированные электроны образуют заряд противоположного знака (-), что приводит к возрастанию тангенса угла диэлектрических потерь.

Таким образом, анализ ВФХ и ВАХ характеристик планарных конденсаторов на основе СЭП различного состава позволяет исследовать особенности дефектообразования в перовскитных пленках и на интерфейсе. Понимание процессов образования и компенсации объемного заряда способствует совершенствованию технологии формирования СВЧ управляемых приборных структур на основе сегнетоэлектрических пленок.

Работа выполнена в рамках проекта Интерфейс (№ 98055) государственной программы "Сверхпроводимость" и проекта ЛЭТИ по программе МОРФ "Научные исследования высшей школы в области производственных технологий" (электроника) (№ K0416).

## Список литературы

- [1] Борисов А.В., Молчанов В.И., Поплавко Ю.М. // Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. М.: Знание, 1972. С. 87–91.
- [2] Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Ширококова Е.И. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1965. Т. 29. С. 2104.
- [3] Беляев В.Д., Зайончковский А.Я., Рубан А.С. и др. // Изв. ЛЭТИ. 1978. Вып. 236. С. 72–76.
- [4] Wu H.-D., Barnes F.S. // *Integrated Ferroelectrics*. 1998. Vol. 22. P. 291–305.
- [5] Sengupta L.C., Sen Gupta S. // *Ferroelectricity Newsletters*. 1996. N 1–4. P. 4–7.
- [6] Poplavko Y.M., Meriakri V. // *Electromagnetic Waves & Electronic Systems*. 1997. Vol. 2. N 6. P. 35–44.
- [7] Synowszynski J., Sengupta L.C., Chiu L.H. // *Integrated Ferroelectrics*. 1988. Vol. 22. P. 341–352.
- [8] Кулин В.Я., Цикин А.Н., Штурбина Н.А. // Материалы конф. "Физика диэлектриков". Л., 1973. Т. 2. С. 190–192.
- [9] Waser R., Smyth D.N. // *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*. Sidney: Gordon and Breach Publish., 1996. P. 150.
- [10] Карманенко С.Ф., Дедык А.И., Исаков Н.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 19. С. 50–60.
- [11] Scott J.F., Araujo C.A., Melnick B.M. et al. // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70 (1). P. 382–388.
- [12] Вендик О.Г., Тер-Мартirosян Л.Т. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 8. С. 93–99.
- [13] Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. // Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов: Изд-во РГУ, 1979. 190 с.
- [14] Соколовская Е.М., Гузей Л.С. // *Металлохимия*. М.: Изд-во МГУ, 1986. 264 с.
- [15] Дедык А.И., Прудан А.М., Тер-Мартirosян Л.Т. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 6. С. 1615–1619.