

Синтез пленок титаната стронция золь–гель методом и перспективы их применения в электронной технике

© Х. Сохраби Анараки, Н.В. Гапоненко[¶], М.В. Руденко, А.Ф. Гук, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, Б.С. Колосницын, В.В. Колос*, А.Н. Петлицкий*, А.С. Турцевич*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

* ОАО „Интеграл“,
220108 Минск, Белоруссия

(Получена 20 мая 2014 г. Принята к печати 30 мая 2014 г.)

Золь–гель методом получены пленки титаната стронция на подложках кремния и структурах кремний/оксид титана/платина. Фаза титаната стронция зарегистрирована методом рентгенофазового анализа после термообработки при температурах 750 и 800°C. Толщина пленок, полученных методом центрифугирования, возрастает от 50 до 250 нм с увеличением числа формируемых слоев и сопровождается ростом ее зерна. Обсуждаются перспективы развития золь–гель метода для формирования пленочных элементов электронной техники на основе ксерогелей SrTiO₃.

1. Введение

В течение последних двух десятилетий возрос интерес к формированию и изучению электрофизических свойств титаната стронция [1–5]. Разработка технологии формирования пленок титаната стронция представляет интерес для создания пленочных структур электронной техники — конденсаторов [2,6,7], варисторов [8,9] и мемристоров [8,10]. Пленки титаната стронция формируют магнетронным распылением [1,2,11], лазерной абляцией [3,5], молекулярно-лучевой эпитаксией [4,6], золь–гель методом и методом Печини [7,8,12–14]. Диэлектрическая проницаемость пленок титаната стронция составляет от 150 до 475 на частоте 100 кГц и зависит от технологии синтеза. Размер зерна пленок титаната стронция зависит от технологии синтеза и влияет на электрофизические параметры структур. Золь–гель технология имеет низкую себестоимость и позволяет изменять размер зерна, фазовый состав, концентрацию легирующих примесей титаната стронция. Размер зерна пленки титаната стронция, сформированной золь–гель методом, т.е. пленки ксерогеля [15], может изменяться от 10 до 300 нм [12]. Несмотря на отдельные публикации, представляет интерес проведение дальнейших исследований морфологических и структурных особенностей пленок титаната стронция, сформированных золь–гель методом на различных подложках.

В данной работе исследованы фазовый состав и морфология пленок ксерогелей титаната стронция, сформированных на кремнии и структуре кремний/титан/платина, измерены значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

2. Методика эксперимента

Исходными компонентами зольей являлись ацетат гидрат стронция Sr(CH₃COO)₂ · (1/2)H₂O и тетраизо-

пропоксид титана Ti(OCH(CH₃)₂)₄. В качестве растворителей использовали уксусную кислоту и монометилловый эфир этиленгликоля. В каждый золь в качестве стабилизатора добавляли ацетон или ацетилацетон. Ксерогели получали из зольей с различной концентрацией компонентов. Пленки наносились на подложки монокристаллического кремния методом центрифугирования со скоростью 2700 и 1500 об/мин из зольей, содержащих ацетон и ацетилацетон соответственно. Для изготовления конденсаторной структуры на подложке кремния формировались слои оксида титана и платины с последующей термообработкой в атмосфере кислорода при температуре не ниже 450°C в течение 30 мин. Слой оксида титана использовался для улучшения адгезии платинового электрода к подложке. После нанесения каждого слоя геля на подложку кремния или структуру кремний/оксид титана/платина образцы подвергались предварительной термообработке при температуре 200°C. Затем следовала заключительная термообработка при температурах 750 и 800°C. Для изготовления конденсаторной структуры формировались верхние электроды из никеля диаметром 300 мкм.

Морфологический анализ пленок исследовался методом растровой электронной микроскопии на установке HITACHI S-4800. Спектры рентгеновской дифракции были получены на установке D8-ADVANCE фирмы „Bruker AXS“.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты анализа пленок методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображения приведены для пленок, полученных из зольей, содержащих ацетилацетон с концентрацией 40 мг/мл. Толщины однослойной и двухслойной пленок ксерогеля титаната стронция составляют соответственно 50 и 105 нм. На рис. 2 приведена дифрактограмма двухслойной пленки ксерогеля. Пики рентге-

[¶] E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

новской дифракции, соответствующие кристаллической фазе SrTiO_3 (PDF 00-002-1454), указаны вертикальными линиями и наблюдались ранее в работе [14].

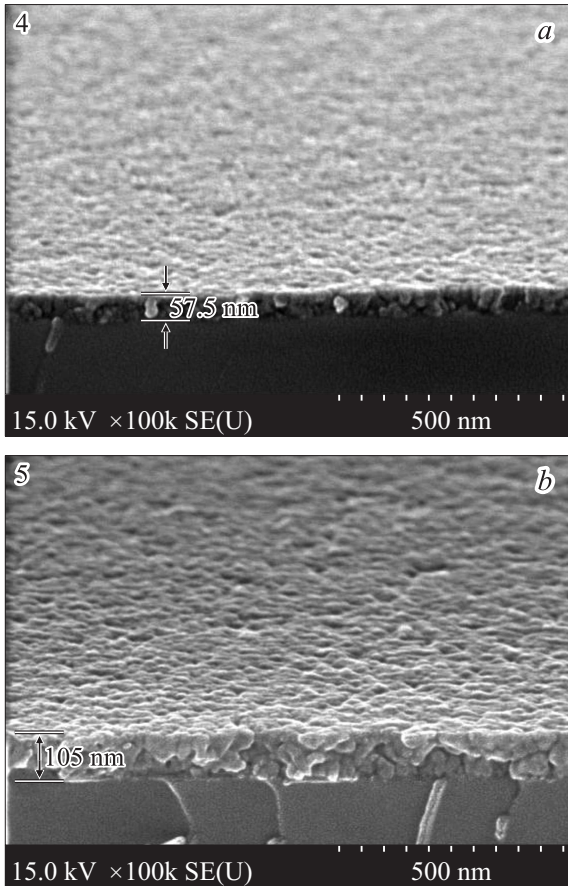


Рис. 1. РЭМ-изображения пленок ксерогеля титаната стронция, сформированных на монокристаллическом кремнии из золя с концентрацией 40 мг/мл, после отжига при температуре 750°C в течение 40 мин: *a* — однослойная, *b* — двухслойная.

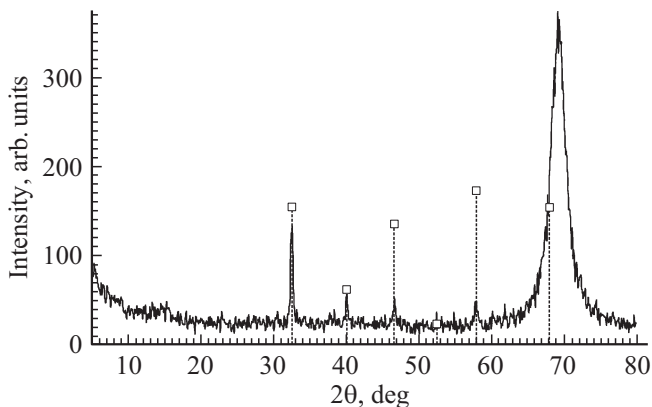


Рис. 2. Дифрактограмма двухслойной пленки титаната стронция, полученной из золя с концентрацией 40 мг/мл на монокристаллическом кремнии, после отжига при температуре 750°C в течение 40 мин.

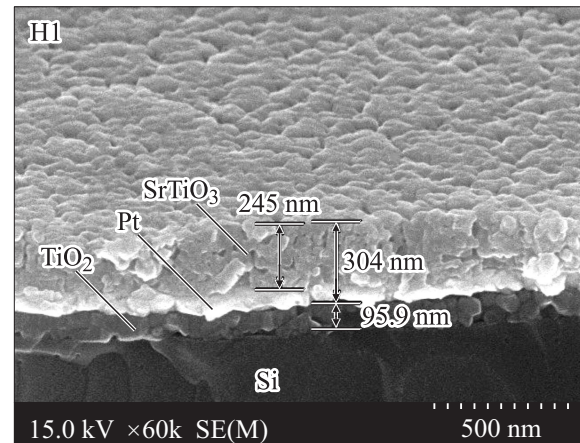


Рис. 3. РЭМ-изображение пленки ксерогеля титаната стронция, полученной из золя с концентрацией 55 мг/мл на структуре кремний/титан/платина, после отжига при температуре 800°C в течение 60 мин.

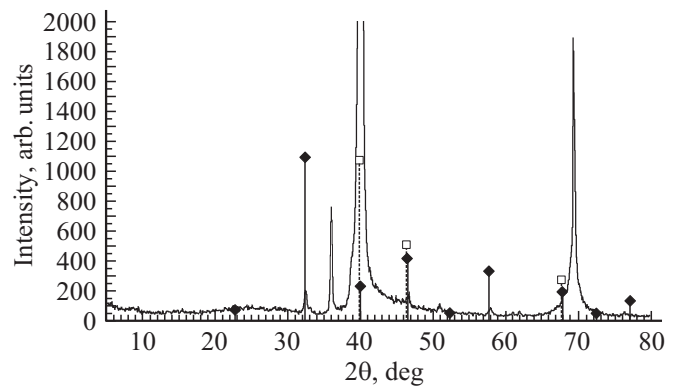


Рис. 4. Дифрактограмма пятислойной пленки SrTiO_3 , полученной из золя с концентрацией 55 мг/мл на структуре кремний/титан/платина, после отжига при температуре 800°C в течение 60 мин.

Пленки ксерогеля титаната стронция, полученные на структуре кремний/титан/платина из золя, содержащего ацетон с концентрацией 55 мг/мл, приведены на рис. 3. Толщина пятислойной пленки ксерогеля титаната стронция составила 245 нм после отжига при температуре 800°C. В целом с увеличением толщины пленки ксерогеля наблюдается рост ее зерна (рис. 1 и 3). Дифрактограмма образца (рис. 4) подтверждает наличие фазы титаната стронция SrTiO_3 (PDF 01-089-4934) с кубической кристаллической решеткой и параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 3.907 \text{ \AA}$.

Полученная структура, изображенная на рис. 3, использовалась для изготовления плёночного конденсатора и измерения его характеристик. Для этого на поверхности ксерогеля титаната стронция формировались электроды из никеля диаметром 330 мкм методом ионно-лучевого распыления через маску (рис. 5). Емкость (C) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) получены с использованием измерителя RLC E7-20 на частоте 1 МГц. Значения диэлектрической проницаемости

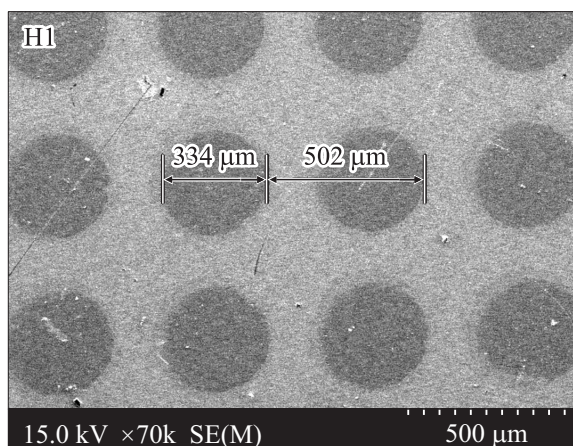


Рис. 5. РЭМ-изображение ксерогеля титаната стронция с электродами из никеля, сформированными ионно-лучевым распылением.

рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя d и емкости конденсаторной структуры по формуле

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S},$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, S — площадь конденсатора.

Результаты измерений показали, что для сформированной конденсаторной структуры среднее значение тангенса угла диэлектрических потерь составляет $\operatorname{tg} \delta = 0.08$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 186$. Полученные для ксерогеля титаната стронция данные находятся в соответствии с известными ранее работами [10].

4. Заключение

Таким образом, разработана лабораторная технология формирования пленок титаната стронция золь–гель методом, что представляет интерес для изготовления на их основе пленочных конденсаторов, мемристоров, варисторов и резисторов. С увеличением толщины пленки возрастает размер ее зерна. Толщина пятислойного покрытия составляет ~ 250 нм. После отжига при температуре 800°C получены значения диэлектрической проницаемости 186 и тангенса угла диэлектрических потерь 0.08 на частоте 1 МГц. В дальнейшем при изучении влияния морфологии пленки на ее электрофизические характеристики целесообразно принять во внимание возможность изменения размера зерна пленок перовскитов при выборе металлоорганического прекурсора [16].

Список литературы

- [1] L. Mechin, G.J. Gerritsma, J.G. Lopez. *Physica C*, **324**, 47 (1999).
- [2] S. Baba, K. Numata, S. Miyake. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **1**, 211 (2000).

- [3] B.C. Russell, M.R. Castell. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6538 (2008).
- [4] K. Fukushima, S. Shibagaki. *Thin Sol. Films*, **315**, 238 (1998).
- [5] A.M. Kaiser, A.X. Gray, G. Conti, B. Jalan, A.P. Kajdos, A. Gloskovskii, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Kobayashi, W. Drube, S. Stemmer, C.S. Fadley. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 261 603 (2012).
- [6] W. Chang, S.W. Kirchoefer, J.M. Pond, J.A. Bellotti, Syed B. Qadri. *J. Appl. Phys.*, **96**, 11 (2004).
- [7] T.M. Im, J.Y. Park, H.J. Kim, H.K. Choi, K.W. Jung, D. Jung. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 427 (2008).
- [8] K. Katsumata, T. Shichi, A. Fujishima. *J. Ceramic Soc. Japan*, **118**, 43 (2010).
- [9] S. Fuentes, R.A. Zarate, E. Chavez, P. Munoz, D. Diaz-Droguett, P. Leyton. *J. Mater. Sci.*, **45**, 1448 (2010).
- [10] W. Hofman, S. Hoffmann, R. Waster. *Thin Sol. Films*, **305**, 66 (1997).
- [11] F.M. Pontes, E.R. Leite, E.J.H. Lee, E. Longo, J.A. Varela. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **21**, 419 (2001).
- [12] S. Hirose, A. Nakayama, H. Niimi, K. Kageyama, H. Takagi. *J. Appl. Phys.*, **104**, 053 712 (2008).
- [13] M.H. Tang, Z.P. Wang, J.C. Li, Z.Q. Zeng, X.L. Xu, G.Y. Wang, L.B. Zhang, Y.G. Xiao, S.B. Yang, B. Jiang, J. He. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 075 019 (2011).
- [14] D. Fernandez-Hevia, J. de Frutos, A.C. Caballero, J.F. Fernandez. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2890 (2002).
- [15] N.V. Gaponenko. *Synthetic Metals*, **124**, 125 (2001).
- [16] T.W. Kim, N.V. Gaponenko, E.A. Stepanovna, T.F. Kuznetsova, A.I. Rat'ko. *J. Appl. Spectroscopy*, **76**, 833 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Sol–gel synthesis of strontium titanate thin films and perspectives of their application in electronics

H. Sohrabi Anaraki, N.V. Gaponenko, M.V. Rudenko, A.F. Guk, S.M. Zavadski, D.A. Golosov, B.S. Kolosnitsin, V.V. Kolos, A.N. Pyatlitski*, A.S. Turtsevich**

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus
* Integral,
220108 Minsk, Belarus

Abstract The strontium titanate thin films were fabricated on silicon and silicon/ titania/platinum using the sol–gel method. The strontium titanate phase was registered with X-ray diffraction analysis after heat treatment in the temperature range $750\text{--}800^\circ\text{C}$. The films fabricated by spin-on technique reveal increase of the film thickness from 50 to 250 nm and growth the size of the grains with the increase of the number of deposited layers. The perspectives of developments of the sol–gel method for the formation of film elements of electronic devices on the basis of SrTiO_3 xerogels are discussed.