

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА И НАДЕЖНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДКЛАДКЕ

С. А. Воронов, Н. А. Гордийко,
А. Т. Богорощ, А. Г. Шайко-Шайковский

Введение

В последние годы ведется интенсивная разработка полевых транзисторов на структурах металл-сегнетоэлектрик-полупроводник с целью их использования как энергонезависимых элементов памяти. Принцип работы таких приборов состоит в следующем [1–3]. Пленка сегнетоэлектрика вмещает в себя большое количество доменов, имеющих определенный вектор электрической поляризации. Суммарная поляризация отдельных доменов дает произвольную (спонтанную) поляризацию пленки (отличный от нуля результирующий дипольный момент единицы объема образца). Модуль и объемная ориентация спонтанной поляризации могут быть изменены вследствие влияния внешнего электрического поля. В сильных полях пленка становится однодоменной. Приложение сильного электрического поля противоположного направления на некотором участке поверхности может привести к переполяризации доменов сегнетоэлектриков (СЭ) пленки в границах этой плоскости, которые подпадают под регистрацию. Таким образом, эффект поляризации в СЭ пленках дает возможность создать энергонезависимые приборы памяти, носителями информации в которых являются домены переполяризации. Такие приборы имеют ряд преимуществ перед традиционно используемыми магнитными и оптическими носителями информации.

Целью данной работы является изучение возможности использования СЭ пленок сложных оксидов, нанесенных по оригинальной технологии на кремниевую подкладку, как регистрирующие среды информации во внешних приборах памяти.

Методика эксперимента

Известно, что физические свойства СЭ пленок существенно зависят от состояния их поверхности, а также – поверхности кремниевой подкладки, стехиометрии, кристалличности, плотности, микроструктуры, кристаллографической ориентации и наличия структурных дефектов, а значит – от методов получения пленок [3, 4]. Это приводит, с одной стороны, к существенной разнице между параметрами массивных и пленочных сегнетоэлектриков, а с другой – к большому разбросу характеристик самих пленок [1, 4].

Основные требования к тонким СЭ пленкам состоят в том, чтобы: 1) пленка и подкладка имели приблизительно одинаковые температурные коэффициенты расширения; 2) материалу пленки была присуща хорошая адгезия к подкладке; 3) эффект памяти был значительным. Указанным требованиям удовлетворяют материалы типа PbTiO_3 , BST. Как подкладка, на которую наносились исследуемые пленки, использовались диски из монокристаллического кремния.

При выращивании тонких пленок сложных оксидов необходимо учитывать определяющее влияние на степень упорядоченности структуры вакуумных конденсатов, температуры кремниевой подкладки, особенно при наличии химически активных и летучих компонентов (например, свинца) [3]. Из-за этого оптимальные технологические режимы получения СЭ пленок сложных оксидов выбирались путем варьирования температуры кремниевой подкладки, давления кислорода в вакуумной камере и расстояния между мишенью и подкладкой из кремния.

Тонкопленочную металлическую композицию получали методом магнетронного напыления слоев металлов Ti и Pb с двух отдельных магнетронов в едином технологическом цикле, предварительно снизив давление в камере до величины $P = 0,25$ Па. Как распыливающий газ использовали аргон. Скорость напыления титана при рабочем давлении $P = 0,16$ Па, токе анода $I = 0,5$ А составляла 0,35 нм/с, скорость напыления свинца при $P = 0,27$ Па, $I = 0,2$ А была 2,5 нм/с. Раздельное напыление металлов позволило формировать структуры заданной толщины с разной последовательностью металлических слоев. Как подкладки использовался монокристаллический Si (100). Объектами исследования были тонкопленочные структуры двух типов (Pb/Ti/Si и

Ti/Pb/Si) с толщиной слоев металлов ~ 500 нм. Термообработка тонкопленочных структур свинец-титан (титан-свинец) проводилась в кварцевом реакторе печи резисторного нагрева при $T_1 = 450$ К и $T_2 = 950$ К с продолжительностью каждой стадии отжига равной 15 мин при расходе кислорода 35 л/час. Толщина выращенных пленок контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и составляла 400 ± 50 нм.

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ образцов СЭ пленок определялась по известной методике [1, 2] на мостике емкостей Е8-2 с использованием внешнего генератора (низкочастотного генератора ГЗ-33) и нуль-индикатора Ф582. Измеряемое поле выбиралось минимально допустимым из соображений чувствительности и помехоустойчивости. Измерения проводились при частоте измеряемого поля 1000 Гц.

Методика измерений

Использовалась четырехпозиционная вакуумная установка для нанесения магнетронным распылением многослойных и многокомпонентных пленок. Установка обеспечивает проведение разных процессов нанесения пленок 0,1–5 мкм толщиной на подкладки диаметром (60–200) мм, а также на квадратные или прямоугольные с линейными размерами (30–200) мм. Установка имеет четыре рабочих позиции: шлюзование и нагревание, ионное очищение поверхности подкладок, магнетронное распыление материалов с трех мишеней малого диаметра. При напылении многокомпонентных (трехкомпонентных) пленок заслонка снимается, распыление проводится одновременно с трех мишеней из разных материалов. Регулированием подаваемой на каждую мишень мощности изменяется состав компонентов материала в осаждаемой пленке.

Фазовый состав пленок определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α) в интервале углов 20 – 65° . Поверхностная морфология пленок и граница раздела пленка-подкладка исследовались с помощью растровой электронной микроскопии. Для измерения электрофизических свойств пленок методом магнетронного напыления в вакууме через маску с отверстиями 1 мм наносился верхний никелевый электрод, нижний контакт с кремниевой пластиной осуществлялся индий-галиевой эвтектикой. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись при напряжении 0,5 В и измеряемой частоте 50 Гц.

По дифрактограммам пленок определялись параметры элементарной ячейки (расщепления пика, который соответствует спонтанной деформации, не наблюдалось), тип текстуры, величина микродеформации Ad/d (где d – межплоскостное расстояние) и размеры областей когерентного рассеивания D . Точность определения параметра элементарной ячейки лимитировалась шириной отражения и составляла $\pm 0,0003$ нм. Тип текстуры (основная ориентация кристаллов) оценивался отклонением относительных интенсивностей отражений от стандартного (поликристалл). Структурно-деформационные характеристики Ad/d и D , традиционные для рентгенографии [5], использовались для описания качества кристаллизации пленок. Величины Ad/d и D по ширине рентгеновских отражений определялись стандартным методом аппроксимаций [6]. Ошибки определения Ad/d и D не превышали 15 и 30 % соответственно. Метод не позволил установить размеры областей когерентного рассеивания менее 100 нм.

Вольт-фарадные характеристики изучаемых структур определялись с помощью методики, изложенной в [7], при использовании электростатического зонда на стенде, схема которого представлена на рис. 1. В качестве зонда использовался специально изготовленный методом электрохимической заточки вольфрамовой проволоки зонд с радиусом закругления острия $0,5 \pm 0,03$ мкм. Контроль этого параметра зонда проводился с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Для контроля восстановления СЭ свойств пленок сложных оксидов, напыленных на кремниевые подкладки, вольт-фарадные характеристики измерялись в трех произвольных точках, размещенных на разных расстояниях от центра кремниевой пластины.

Разделительная способность изучаемых структур определялась по следующей методике [7]. Закрепленный на измерительном стенде (рис.1) образец перемещался с шагом 0,4 мкм относительно вольфрамового зонда. Перемещение образца контролировалось с помощью отсчетно-измерительной системы с механотронным преобразователем. Процесс записи проводился подачей на зонд импульсов напряжения ($U = \pm 80$) В. Наличие записанной информации определялось путем измерения девиации частоты генератора повторения с помощью частотомера ЧЗ-63/3 при перемещении образца с шагом 0,1 мкм в начальное положение. По результатам измерений строился

график зависимости девиации частоты генератора повторения от перемещения исследуемого образца относительно вольфрамового зонда.

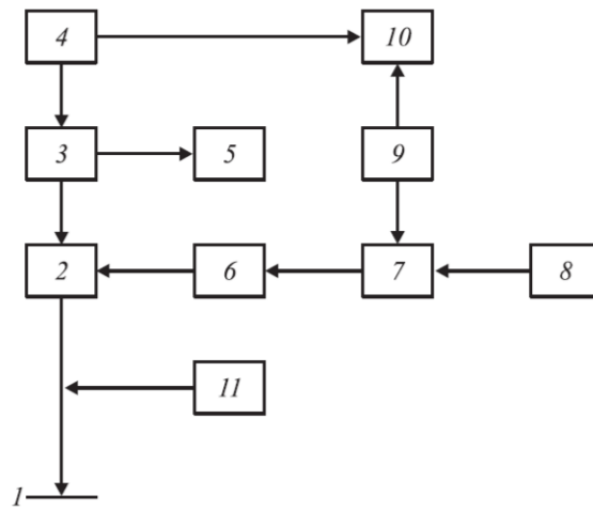


Рис. 1. Структурная схема измерительного стенда:

- 1 – диск с зондом записи-повторения; 2 – ключ переключения режимов записи-повторения;
 3 – генератор повторения ($20 \leq \nu \leq 50$ МГц); 4 – источник питания генератора Б5-47 (0–15 В);
 5 – частотомер ЧЗ-63/3; 6 – ключ изменения полярности импульсов; 7 – импульсный усилитель;
 8 – генератор Г6-25; 9 – источник постоянного напряжения Б5-3050;
 10 – прибор комбинированный цифровой Ц4313; 11 – блок точного позиционирования (шаг 0,1 мкм)

Скорость реперполяризации исследуемых СЭ пленок определялась в соответствии с методикой, предложенной Мерцем [8].

Результаты и их обсуждение

При исследовании температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости пленок сложных оксидов, полученных на кремниевых подложках, был выявлен максимум на кривой $\epsilon(T)$ в районе ожидаемой температуры СЭ фазового перехода объемных материалов [1] (рис. 2). Однако этот максимум крайне незначителен и размыт в широком температурном интервале. Дифрактограммы исследуемых структур представлены на рис. 3.

На рис. 3,а представлены результаты исследования монокристалла кремния (срез (100)). На нем зафиксировано отражение от плоскости (200) с углом $2\theta = 41,9^\circ$, а также группа линий в области углов $30\text{--}31^\circ$, которые принадлежат неуставленным соединениям кремния (возможно, SiO_2 – α -кварц; SiO).

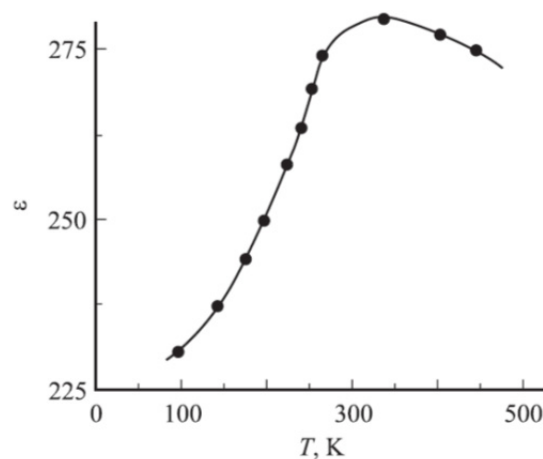


Рис. 2. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости изучаемых пленок $\epsilon(T)$

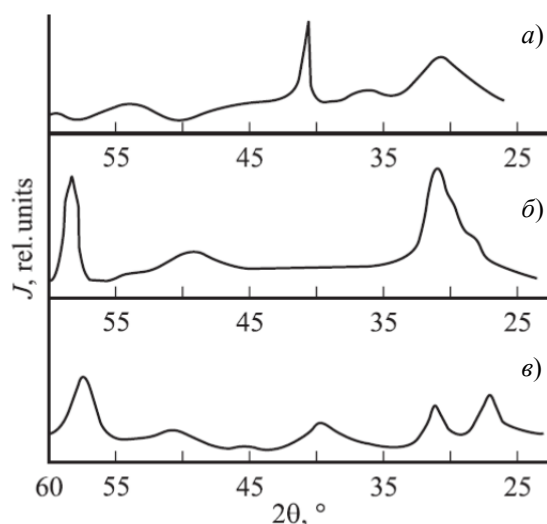


Рис. 3. Дифрактограммы изучаемых материалов:
a – монокристалл кремния (срез (100)); *б, в* – композиция диэлектрик-оксид кремния-кремний
 (толщина диэлектрика 0,4 и 0,6 мкм соответственно)

На рис. 3,б представлена дифрактограмма композиции диэлектрик-оксиды кремния-кремний. Пленка диэлектрика сильно текстурирована (четкое только отражение $2\theta = 57,2^\circ$). Дифракционный максимум в области, которая соответствует оксидам кремния, значительно интенсивнее, что свидетельствует об увеличении толщины оксидного слоя. Ориентация кристаллографического направления грани пленки не совпадает с ориентацией плоскости (100) кремния, поэтому отражение от плоскости (200) кремния отсутствует. Пленка имеет небольшую толщину (порядка 0,5 мкм). Повышенный фон можно пояснить тем, что пленка пребывает в стадии коалесценции.

Рисунок 3,в соответствует структуре, аналогичной той, что представлена на рис. 3,б, однако в этом случае СЭ пленка имеет толщину 5,3 мкм. Наличие отражений от плоскостей (100), (110), (200) свидетельствует об усилении разблокирования текстуры.

Результаты определения вольт-фарадных характеристик, полученных в трех произвольных точках исследуемого образца, представлены на рис. 4.

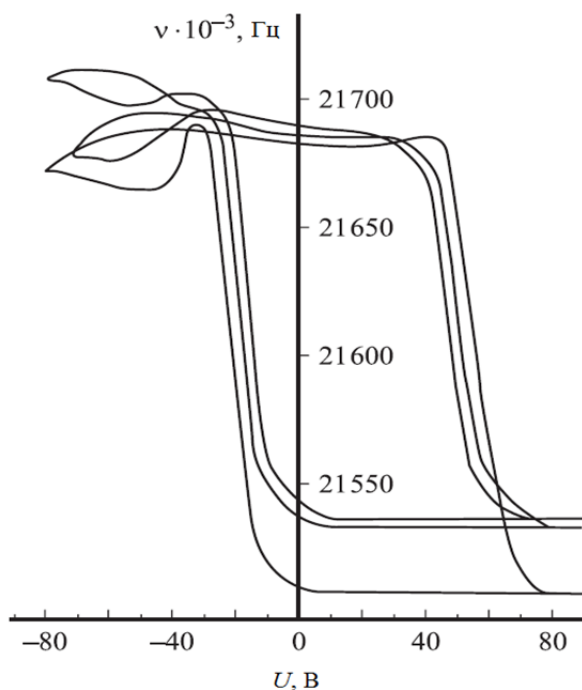


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики, полученные в трех произвольных точках исследуемого образца

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение емкостей напыленного слоя составляет 0,01–0,02 пФ (в измеряемых единицах 25–35 кГц). Изменение амплитуды сигнала по плоскости исследуемого образца связано: 1) с неоднородностью толщины, а значит, и емкости напыленного диэлектрического слоя; 2) неравномерностью распределения структурных дефектов, которые уменьшают меру упорядоченности структуры пленки; 3) неоднородностью полей упругих механических напряжений по толщине пленки, которые возникают из-за неравномерности нагрева кремниевой подложки при формировании пленок сложных оксидов. Указанные причины вызваны проблемами технологического характера, которые можно ликвидировать при соответствующей доработке технологической оснастки и режимов получения пленок сложных оксидов. Изменение емкости обедненного слоя кремния, сравнительно со сменой емкости напыленной пленки, было очень незначительным (не превышало 0,003 пФ) и практически не влияло на величину эффекта памяти.

График зависимостей девиации частоты генератора повторения от перемещения исследуемого образца относительно вольфрамового зонда представлен на рис. 5. В результате эксперимента было установлено, что разделительная способность исследуемых структур при их взаимодействии с вольфрамовым зондом, имеющим радиус закругления острия 0,4 мкм, не менее 0,7 мкм, указывает на реальную возможность достижения плотности записи информации 10^{12} – 10^{13} бит/м².

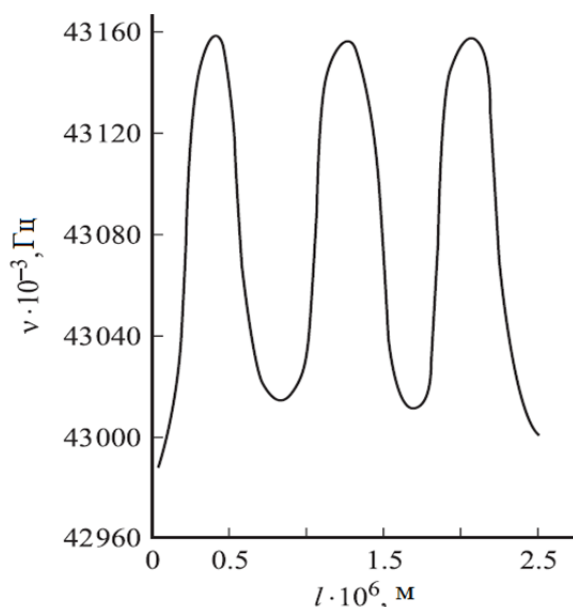


Рис. 5. Результаты измерения разделительной способности исследуемых структур

Результаты определения скорости переполаризации исследуемых пленок сложных оксидов представлены на рис. 6. Полученные данные свидетельствуют о том, что время переключения доменов в исследуемых СЭ пленках составляет величину меньшую, чем 100 нс.

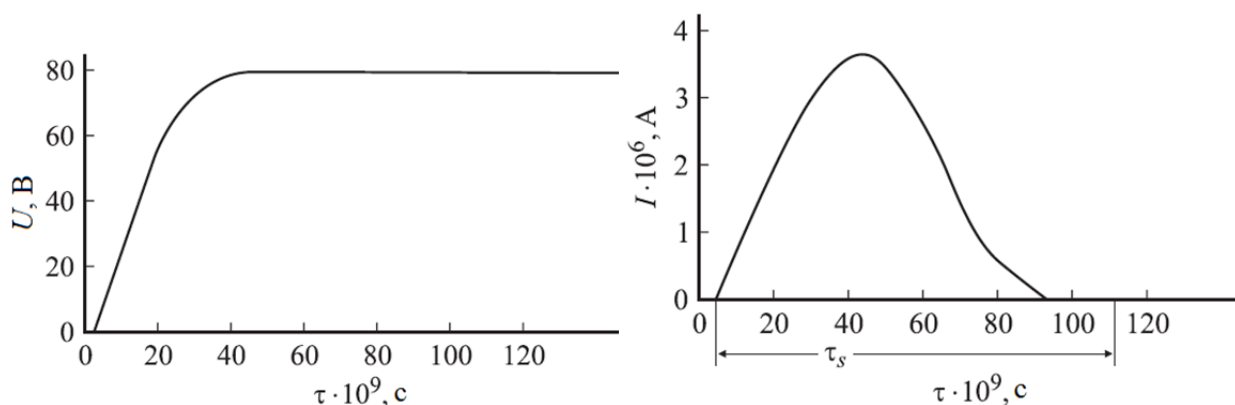


Рис. 6. Временные зависимости наложенного электрического напряжения U и тока I

Изменение амплитуды повторенного сигнала во времени соответствует логарифмическому закону (рис. 7). Экстраполяция полученной зависимости в область больших временных величин свидетельствует о том, что через 10 лет ($t \approx 3 \cdot 10^8$ с) сохранения информации амплитуда воспроизведенного сигнала составляет более 50 % от начального значения. Это является полностью приемлемым результатом для регистрирующих сред энергонезависимых носителей информации.

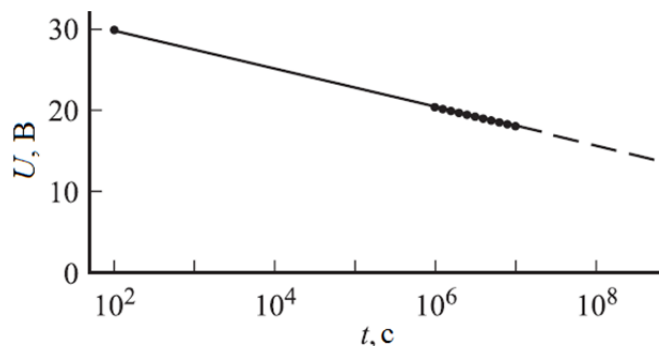


Рис. 7. Зависимость изменения амплитуды электрического сигнала от времени

Выводы

Из полученных данных следует, что исследуемая пленка как минимум до толщины 0,5 мкм имеет структуру перовскита, причем материал пленки характеризуется высокой степенью текстурирования.

Представленные на рис. 3 данные относятся к упорядоченным кристаллическим пленкам с наибольшей степенью кристаллизации, что характеризуется следующими значениями структурно-деформационных параметров: размеры областей когерентного рассеивания $D > 100$ нм; величины микродеформации $Ad/d \sim 0,01$. Степень упорядоченности структуры пленок можно было варьировать с помощью изменения температуры кремниевой подкладки. В частности, уменьшение этой температуры производило к разупорядоченности структуры. Дальнейшие исследования свойств пленок сложных оксидов, сформированных при разных температурах кремниевых подкладок, показали, что процесс разупорядочения структуры пленок сопровождается деградацией их СЭ свойств.

Значения коэрцитивного поля и спонтанной поляризации полученных пленок 2000–2500 нм толщиной составляли $E_c = 4,5$ кВ/см, $P_s = 16,2$ мкКл/см².

Электрофизические исследования рассмотренных структур показали принципиальную возможность их использования как регистрирующих сред носителей информации внешних устройств памяти.

Список литературы

1. Мясников, Э. Н. Эффект памяти в сегнетоэлектрических пленках BST на кремниевой основе / Э. Н. Мясников, С. В. Толстоухов, К. Ю. Фроленков // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 12. – С. 2193–2199.
2. Мухортов, В. М. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение / В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк. – Ростов н/Д : ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
3. Воротилов, К. А. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К. А. Воротилов, В. М. Мухортов, А. С. Сигов ; под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. – М. : Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
4. Особенности рор-спектроскопии тонких пленок перовскитов / М. С. Афанасьев, А. В. Буров, В. К. Егоров, П. А. Лучников, Г. В. Чучева // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1 (2). – С. 126–133.
5. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки для интегральных запоминающих элементов / Г. И. Клето, Я. В. Мартынюк, А. И. Савчук, В. Н. Стребежев, Ю. К. Обедзинский // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2009. – Т. 7, № 1. – С. 65–71.
6. Parameters of Domain Boundaries in Thin PbTiO₃ Films / A. S. Sidorkin, L. P. Nesterenko, A. L. Smirnov, G. L. Smirnov, A. A. Sidorkin and S. V. Ryabtsev // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 359, № 1–6. – P. 341–343.
7. Microstructure and enhanced in-plane ferroelectricity of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films grown on MgAl₂O₄ (001) single-crystal substrate / X. Y. Zhou, T. H. Heindl, G. K. Pang, J. Miao, R. K. Zheng, H. L. W. Chan, C. L. Choy, Y. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 232906-1–2906-3.

8. Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films / S. Y. Wang, B. L. Cheng, C. Wang, S. Y. Dai, K. J. Jin, Y. L. Zhou, H. B. Lu, Z. H. Chen, G. Z. Yang // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 013504-1–013504-6.

Воронов Сергей Александрович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой прикладной физики,
Киевский политехнический институт,
Национальный технический университет Украины
(03056, Украина, г. Киев, проспект Победы, 37)
E-mail: s.voronov@kpi.ua

Гордийко Наталия Александровна

кандидат технических наук, доцент,
кафедра прикладной физики,
Киевский политехнический институт,
Национальный технический университет Украины
(03056, Украина, г. Киев, проспект Победы, 37)
E-mail: nataly-gor2@yandex.ua

Богорош Александр Терентьевич

доктор технических наук, профессор,
кафедра прикладной физики,
Киевский политехнический институт,
Национальный технический университет Украины
(03056, Украина, г. Киев, проспект Победы, 37)
E-mail: bogorosh@mail.ru

Шайко-Шайковский Александр Геннадиевич

доктор технических наук, профессор,
кафедра профессионального и технологического
образования и общей физики,
Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича
(58012, Украина, г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2)
E-mail: shayko@bk.ru

Аннотация. Получены и изучены сегнетоэлектрические (СЭ) пленки PbTiO_3 , нанесенные на диски из монокристаллического кремния Si (100). Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования показали, что исследуемые пленки характеризуются ограниченной текстурой со структурой перовскита. Продемонстрирована возможность использования полученных пленок как регистрирующих сред энергонезависимых перезаписывающих носителей информации.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические, монокристаллические пленки, память, носители информации.

Voronov Sergey Aleksandrovich

doctor of technical sciences, professor,
head of sub-department of applied physics,
Kiev Polytechnic Institute,
National Technical University of Ukraine
(03056, 37 Pobedy avenue, Kiev, Ukraine)

Gordiyko Nataliya Aleksandrovna

candidate of technical sciences, associate professor,
sub-department of applied physics,
Kiev Polytechnic Institute,
National Technical University of Ukraine
(03056, 37 Pobedy avenue, Kiev, Ukraine)

Bogorosh Aleksandr Terent'evich

doctor of technical sciences, professor,
sub-department of applied physics,
Kiev Polytechnic Institute,
National Technical University of Ukraine
(03056, 37 Pobedy avenue, Kiev, Ukraine)

Shayko-Shaykovskiy Aleksandr Gennadiyevich

doctor of technical sciences, professor,
sub-department of professional and technological
education and general physics,
Chernovitsky National University
named after Yuriy Fed'kovich
(58012, 2 Kotsyubinskiy street, Chernovtsy, Ukraine)

Abstract. Obtained and studied ferroelectric (FE) PbTiO_3 film , inflicted on the wheels of the single-crystal silicon Si (100) . X-ray diffraction and electron microscopy studies have shown that the investigated films are characterized by a limited texture with a perovskite structure . The possibility of using the obtained film as a non-volatile recording media overwrite media.

Key words: ferroelectric , single-crystal film , memory, storage media.

УДК 621.315.61

Воронов, С. А.

Исследование качества и надежности тонких пленок сегнетоэлектриков на кремниевой подкладке / С. А. Воронов, Н. А. Гордийко, А. Т. Богорош, А. Г. Шайко-Шайковский // Надежность и качество сложных систем. – 2016. – № 4 (16). – С. 60–66. DOI 10.21685/2307-4205-2016-4-9.