

PACS numbers: 68.55.J-, 77.84.Dy, 81.05.Je, 81.15.Cd, 82.45.Fk, 85.40.Sz, 85.50.Gk

Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки для интегральных запоминающих элементов

Г. И. Клето, Я. В. Мартынюк*, А. И. Савчук, В. Н. Стребежев,
Ю. К. Обедзинский

*Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2,
58012 Черновцы, Украина*

**Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) толщиной 100–120 нм получены методом ВЧ-катодного распыления пьезоэлектрической керамики ЦТС-19 на стандартных кремниевых пластинах, предварительно покрытых проводящими слоями SnO_2 и $\text{Y}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. Методом растровой электронной микроскопии изучалось влияние электродного подслоя на структуру вакуумного конденсата. Форма петель диэлектрического гистерезиса свидетельствует о наличии механических напряжений в образцах с использованием SnO_2 . Показано, что число циклов переключения электрической поляризации на тестовых образцах в виде конденсаторов увеличивается в структурах с оксидным электродом $\text{Y}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, что объясняется снижением механического напряжения на границе электрод–пленка.

Сегнетоелектричні плівки цирконату-титанату олова (ЦТС) товщиною 100–120 нм одержано методом ВЧ-катодного розпорошення п'єзоелектричної кераміки ЦТС-19 на стандартних кремнійових пластинах, попередньо покритих провідними шарами SnO_2 і $\text{Y}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. Методом растрової електронної мікроскопії вивчався вплив електродного підшару на структуру вакуумного конденсату. Форма петель діелектричної гістерези свідчить про наявність механічних напруг у зразках з використанням SnO_2 . Показано, що число циклів перемикання електричної поляризації на тестових зразках у вигляді конденсаторів збільшується в структурах з оксидною електродною $\text{Y}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, що пояснюється зниженням механічної напруги на межі електрода–плівка.

Lead zirconate–titanate ferroelectric films (PZT) of 100–120 nanometres in thickness are fabricated by RF cathode sputtering of PZT-19 piezoelectric ce-

ramics on the standard silicon plates preliminary covered with conductive layers of SnO_2 and $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. Influence of an electrode sublayer on structure of vacuum condensate is studied using scanning electron microscopy. The form of dielectric hysteresis loops testifies to presence of mechanical stresses in samples with SnO_2 . As shown, the number of cycles of switching of electric polarization on test samples in the form of capacitors increases in structures with $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ oxide electrode. It can be explained by the decrease of mechanical stress on the electrode–film boundary.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические пленки, ВЧ-катодное распыление, электродный подслой, поляризация, механическое напряжение.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание интегральной, надежной, быстродействующей, энергонезависимой памяти является одной из наиболее важных и актуальных проблем вычислительной техники. Большинство вариантов запоминающих устройств (ЗУ), использующих специфические свойства сегнетоэлектрических материалов изменять физические параметры при действии внешнего электрического поля, содержит сегнетоэлектрический конденсатор, интегрируемый посредством планарной технологии в полупроводниковую ячейку памяти. Непрерывное уменьшение топологических размеров накладывает ограничения на толщину сегнетоэлектрической пленки, с другой стороны имеется проблема совместимости базовых технологий микроэлектроники с процессами получения тонких сегнетоэлектрических слоев. Стремление уменьшить до предела толщину пленки и сохранить при этом сегнетоэлектрические свойства материала в итоге длительных технологических разработок привело на практике к получению слоев толщиной 70 нм с достаточно высокими характеристиками [1].

Электрофизические параметры пленок, определяющие уровень подобных технических проектов, связаны с их структурными особенностями, стехиометрией, состоянием поверхности, кристаллографической ориентацией, адгезией, что, в свою очередь, зависит от технологических режимов получения слоев. Одним из основных материалов, нашедших применение в сегнетоэлектрических ячейках памяти, является поликристаллический цирконат-титанат свинца (ЦТС) [2, 3]. Среди конкурирующих методов, предлагаемых для получения пленок ЦТС, следует выделить химическое осаждение из металлоорганических соединений (МОСVD), ионно-плазменное распыление, импульсное лазерное распыление (PLD), золь–гель-процесс и окисление предварительно осажденных металлических слоев титана, циркония и свинца [1, 3, 4, 5]. Наибольшее распространение получил золь–гель-метод благодаря своей простоте и дешевизне.

В то же время область его применения ограничивается достаточно толстыми слоями, а для получения наноразмерных пленок наиболее подходящим являются PLD и ВЧ-распыление (магнетронное и в диодной распылительной системе). В последние годы наметилась тенденция к созданию проводящего подслоя для сегнетоэлектрической пленки из материала на основе низкоомных оксидных перовскитов типа $A_xB_{1-x}MO_3$ [6], где A — редкоземельный, B — щелочноземельный элементы, M — Ni, Co, кристаллическая решетка которых наиболее совместима с решеткой большинства сегнетоэлектрических перовскитов [6, 7]. В то же время значительная часть исследований связана с использованием традиционного оксидного электродного материала SnO_2 [8]. Целью настоящей работы является сравнительный анализ сегнетоэлектрических свойств и структурных особенностей наноразмерных пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС), осажденных на электродные слои SnO_2 и $Y_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ и связь с этими факторами числа циклов переключения поляризации, определяющие возможность применения этих пленок в интегральных запоминающих устройствах.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки цирконата-титаната свинца толщиной 100–120 нм получены путем ВЧ-катодного распыления промышленной пьезокерамики ЦТС-19 состава $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47}) + 1\% Nb_2O_5$. Процесс проводился в диодной распылительной системе планарного типа. В качестве мишени использовался керамический диск диаметром 80 мм и толщиной 1,5 мм. В отличие от традиционных режимов нанесения ЦТС-пленок на нагреваемые до 550–700°C подложки, в данной работе пленки осаждались на охлаждаемые до $T < 100^\circ C$ подложки с последующим их отжигом в окислительной атмосфере. Преимущество такого подхода заключается в расширении технологических возможностей процесса при создании топологического рисунка с помощью фотолитографии. Условия получения пленок представлены в табл. 1.

Пленка перовскитного соединения $Y_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$, образующего электродный подслой толщиной 0,2 мкм с объемным сопротивлением 10^{-1} Ом·см наносилась на пластины монокристаллического крем-

ТАБЛИЦА 1. Параметры процесса нанесения пленок ЦТС.

Амплитуда ВЧ-напряжения, кВ	Давление распыляющего газа, Па		Частота ВЧ-напряжения, МГц	Расстояние от мишени до подложки, мм	Скорость нанесения, нм/мин	Мощность, Вт/см ²
	Ag	O ₂				
1,2–1,4	5	1	1,76	15–20	8	1,5–2

ния КДБ-10(111) диаметром 75 мм методом ВЧ-катодного распыления композиционной мишени, состоящей из порошков Y_2O_3 , $SrCO_3$, CoO , взятых в необходимых пропорциях. Электродный подслои SnO_2 толщиной 0,1–0,15 мкм с сопротивлением 10^{-2} Ом·см получен в процессе газотранспортной реакции пиролиза паров дихлорида олова. Верхние электроды сегнетоэлектрических конденсаторов в виде пикселей диаметром 0,25 мм образованы путем катодного напыления золота с применением металлической маски.

Исследование структуры пленок ЦТС проводилось методом растровой электронной микроскопии на микроскопе РЭМ-100У (фирмы SELMI) в режиме «вторичных» электронов при ускоряющем напряжении $U = 30$ кВ. Ток электронного зонда составлял $I_3 = 2 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-11}$ А, изучалась морфология поверхности пленок и структура поперечных сколов при наклоне образцов по отношению к пучку на оптимальные углы. При работе видеоконтрольного устройства применялись режимы Y -модуляции и γ -коррекции для улучшения качества изображения. Петли диэлектрического гистерезиса получены по схеме Сойера–Тауэра на измерительной частоте 50 Гц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные электрофизические характеристики пленок приведены в табл. 2.

Динамические петли диэлектрического гистерезиса для образцов ЦТС-пленок с различными электродными слоями представлены на рис. 1. Для образцов с подслоем $Y_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ характерны симметричные петли, в то же время образцы с подслоем SnO_2 демонстрируют несимметричный характер поляризации при изменении направления внешнего поляризующего поля, что достаточно определенно объясняется эффектом самопроизвольной макроскопической поляризации, механизм которой и степень самополяризованности зависит от многих факторов, прежде всего от структуры пленки и материала электродов [9, 10]. Установлено также, что самополяризация уменьшается с ростом толщины сегнетоэлектрической пленки [11], поэтому следует обращать особое внимание на проблемы, связанные с проявлением структурного фактора в наноразмерных сегнетоэлектриках.

ТАБЛИЦА 2. Электрофизические параметры пленок ЦТС.

Толщина, мкм	Объемное удельное сопротивление, Ом·см	Амплитуда напряжения переполяризации, В	Остаточная поляризация, мкКл/см ²		Напряжение пробоя, В
			на SnO_2	на $Y_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$	
0,1–0,12	$(0,5-1) \cdot 10^{10}$	5	12	15	10



Рис. 1.

Результаты электронномикроскопических исследований представлены на рис. 2, 3. Морфология поверхности сегнетоэлектрических пленок отличается для образцов с оксидными электродами разного типа. Для пленки, осажденной на подслое SnO_2 , характерно присутствие многочисленных включений, имеющих вид кристаллитов с размерами граней 100–200 нм, занимающих примерно 15% площади поверхности образца. Контраст в электронном изображении поверхности сегнетоэлектрической пленки может быть связан с эффектом поляризации отдельных участков образца. На поверхности пленки, осажденной на подслое $\text{Y}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ также наблюдаются отдельные неоднородности размером менее 200 нм, но их количество и занимаемая ими площадь существенно меньше.

На рисунке 3 представлена структура ЦТС-пленок на сколах кремниевых пластин с различными электродными слоями. Сегнетоэлектрическая пленка на проводящем перовските имеет структуру в виде столбчатых нанокристаллитов, ориентированных одинаковым образом относительно подложки. Высота столбчатых кристаллитов совпадает с толщиной пленки, ширина кристаллитов соизмерима с их высотой. Столбики располагаются строго перпендикулярно к плоскости подложки. На границе между пленкой и подложкой отсутствуют какие-либо включения.

Структуру ЦТС-пленки, сформированной на подслое диоксида олова, можно характеризовать как проявление поликристаллической зернистости пленки сегнетоэлектрика. Размеры зерен также сопоставимы с толщиной сегнетоэлектрической пленки, но форма кристаллитов овальная, с нечеткими межзеренными границами. Различия в морфологии поверхности и кристаллической структуре образцов ЦТС-пленок, осажденных в одинаковых условиях на различные подложки обусловлены влиянием электродного подслоя на процессы кристаллизации в сегнетоэлектрическом слое. Для упорядоченной и однородной кристаллической структуры пленки на подслое $\text{Y}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ наблюдались симметричные петли диэлектрического гистерезиса (рис. 1, б). Причиной появления «перетянутых пе-

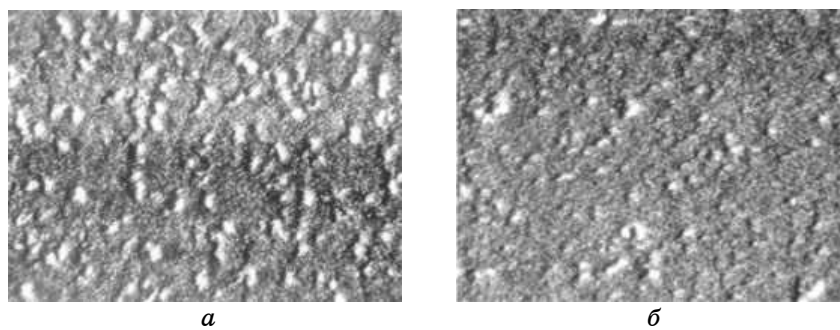


Рис. 2. 0,5 мкм.

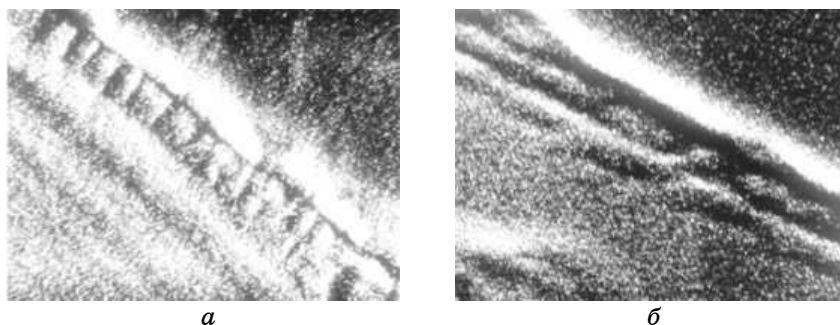


Рис. 3. 0,1 мкм.

тель», характерных для образца со структурными неоднородностями (рис. 1, *a*), может быть заряд, индуцированный механическими напряжениями в ЦТС-пленке, в то же время величина реверсируемой остаточной поляризации при переходе к другому подслою изменяется незначительно. В связи с этим следует отдельно рассмотреть вопрос о динамике разрушения тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора вследствие электрического пробоя. В опубликованной ранее работе [12] получены экспериментальные результаты по разрушению сегнетокерамики ЦТС-19 в процессе совместного действия электрического поля и механического напряжения.

Установлено, что в таких условиях средняя напряженность электрического поля при пробое уменьшается пропорционально величине механического напряжения. Исходя из этого, следует ожидать увеличения долговечности и максимального числа циклов переполяризации в структурах с применением перовскитного электродного подслоя для пленок ЦТС. Таким образом, исследования, связанные с получением механически ненапряженных наноразмерных сегнетоэлектрических слоев на кремниевых подложках будут перспективны в направлении поиска оптимального варианта электродного подслоя,

технологически совместимого с традиционной КМДП-технологией.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. McAdams et al., *IEEE J. of Solid-State Circuits*, **39**, No. 4: 668 (2004).
2. В. П. Афанасьев и др., *ФТТ*, **48**, вып. 6: 1130 (2006).
3. W. C. Goh et al., *J. of Appl. Phys.*, **89**, No. 8: 4497 (2001).
4. S. K. Pandey et al., *Materials Science&Engineering B*, **112**: 96 (2004).
5. А. М. Солодуха и др., *ФТТ*, **49**, вып. 4: 719 (2006).
6. Wang Fan and L. Serro, *J. Appl. Phys.*, **82**, No. 3: 1293 (1997).
7. К. И. Портной, Н. И. Тимофеева, *Кислородные соединения редкоземельных элементов* (Москва: Металлургия: 1986).
8. K. Sreenivas and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 3: 1484 (1988).
9. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе, *Пьезоэлектрическая керамика* (Москва: Мир: 1974).
10. В. П. Афанасьев, И. П. Пронин, Ф. Л. Холкин, *ФТТ*, **48**, вып. 6: 1143 (2000).
11. A. L. Kholkin et al., *Integr. Ferroelectrics*, **22**: 525 (1998).
12. В. В. Шпейзман, Л. В. Жога, *ФТТ*, **47**, вып. 5: 843 (2005).