

**НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА
ПРИЛАДІВ ТА СИСТЕМ**

УДК 538.913;538.958

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ НА
КРЕМНІЄВІЙ ПІДКЛАДЦІ**

Воронов С. О., Богорош О. Т., Мурашов С. О., Гордійко Н. О.

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
м. Київ, Україна*

E-mail: s.voronov@kpi.ua

Основним матеріалом, що використовується у сегнетоелектричних транзисторах і конденсаторах для формування енергонезалежної пам'яті, є змішані поліметалічні оксиди, зокрема, – сімейство $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT). До основи PZT можуть додаватися легуючі добавки різних металів та їх оксидів, невеликі домішки яких істотно впливають на властивості PZT. Тривають пошуки матеріалів з найкращими властивостями для створення конденсаторів і транзисторів на базі феромагнітних сегнетоелектриків. Мета роботи – розробка методики формування й вимірювання електрофізичних властивостей сегнетоплівок на основі складних оксидів $PbTiO_3$, нанесених на кремнієву підкладку, як реєструючих середовищ носіїв інформації для зовнішніх пристроїв пам'яті. Представлено методику формування та вимірювання плівок $PbTiO_3$, нанесених на диски з монокристалічного кремнію Si (100). Рентгенографічні й електронно-мікроскопічні дослідження показали, що ці плівки характеризуються обмеженою текстурою зі структурою перовськіту. Показана можливість використання отриманих плівок як реєструючих середовищ для енергонезалежних перезаписуваних носіїв інформації.

***Ключові слова:** тонкі сегнетоелектричні плівки, вольт-фарадні характеристики, поліметалічні оксиди.*

Вступ

В останні роки ведеться інтенсивна розробка польових транзисторів на структурах метал-сегнетоелектрик-напівпровідник з метою їх використання як енергонезалежних елементів пам'яті [1–5]. Основним матеріалом для складових елементів, що використовуються у сегнетоелектричних (СЕ) транзисторах (ferroelectric transistor) і конденсаторах (ferroelectric capacitor), за допомогою яких формується енергонезалежна пам'ять (FeRAM), є змішані поліметалічні оксиди (сегнетоактивна кераміка). Найбільш поширеним є сімейство perovskite lead zirconate titanate (PZT) із загальною формулою $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [5]. До основи PZT можуть додаватися «легуючі» добавки з різних металів та їх оксидів. Невеликі домішки цих добавок можуть істотно впливати, як позитивно, так і негативно, на властивості PZT. Тому виконуються трудомісткі дослідження, потрібно зробити сотні дослідів, щоб вивести загальні закономірності. В даний час ведуться активні пошуки з підбору матеріалів, що мають найкращі властивості для створення конденсаторів і транзисторів на базі феромагнітних сегнетоелектриків [1–5].

У процесі виробництва, окрім звичайної фотолітографії у разі FeRAM при

нанесенні SE шару доводиться застосовувати спікання – отримання кераміки із суміші металооксидів, а це істотно ускладнює виробництво мікроелементів, тому що застосовуються досить високі температури порядку від 650 К до 5000 К [3]. Саме ці фактори є причиною такого тривалого впровадження цього типу пам'яті.

Мета даної роботи полягає у розробці методик формування та вимірювання електрофізичних властивостей SE плівок на основі складних оксидів $PbTiO_3$, нанесених за оригінальною технологією на кремнієву підкладку, як реєструючих середовищ носіїв інформації для зовнішніх пристроїв пам'яті.

Постановка задачі

Відомо, що фізичні властивості SE плівок істотно залежать від стану їх поверхні та поверхні кремнієвої підкладки, стехіометрії, кристалічності, густини, мікроструктури, кристалографічної орієнтації й наявності структурних дефектів та від методів отримання плівок [6, 7]. Це призводить, з одного боку, до суттєвої різниці параметрів між масивними і плівковими сегнетоелектриками, а з іншого – до великого розкиду характеристик самих плівок [5, 7].

Основні вимоги до тонких SE плівок полягають в тому, щоб: 1) плівка й підкладка мали приблизно однакові температурні коефіцієнти розширення; 2) матеріалу плівки була властива хороша адгезія до підкладки; 3) ефект пам'яті був значним. Вказаним вимогам задовольняють матеріали типу $PbTiO_3$, BST. Як підкладка, на яку наносились досліджувані плівки, використовувались диски з монокристалічного кремнію.

При вирощуванні тонких плівок складних оксидів необхідно враховувати визначаючий вплив на міру впорядкованості структури вакуумних конденсатів температури кремнієвої підкладки, особливо за наявності хімічно активних і летючих компонентів (наприклад, свинцю) [6]. Через це оптимальні технологічні режими отримання SE плівок складних оксидів обирались шляхом варіювання температури кремнієвої підкладки, тиску кисню у вакуумній камері та відстані між мішенню і підкладкою з кремнію.

Методика експерименту

Тонкоплівкову металічну композицію отримували методом магнетронного напилення шарів металів Ti та Pb з двох окремих магнетронів в єдиному технологічному циклі, попередньо відкачавши камеру до тиску $P=0,25$ Па. Як розпилюючий газ застосовувати аргон. Швидкість напилення титану при робочому тиску $P=0,16$ Па, струмі аноду $I=0,5$ А склала 0,35 нм/с, швидкість напилення свинцю при $P=0,27$ Па, $I=0,2$ А дорівнювала 2,5 нм/с. Роздільне напилення металів дозволило формувати структури заданої товщини з різною послідовністю металічних шарів. Як підкладки використовувався монокристалічний Si (100). Об'єктами дослідження були тонкоплівкові структури двох типів (Pb/Ti/Si та Ti/Pb/Si) з товщиною шарів металів приблизно 600 нм. Термообробка тонкоплівкових структур свинець-титан (титан-свинець) проводилась у кварцовому реа-

кторі печі резисторного нагрівання при температурах $T_1=450$ К і $T_2=950$ К з тривалістю кожної стадії відпалу, рівній $9 \cdot 10^2$ с при витраті кисню $9,7 \cdot 10^{-4}$ м³/с. Товщина вирощених плівок контролювалась за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 і складала (600 ± 50) нм.

Відносна діелектрична проникність ϵ зразків СЕ плівок визначалась за відомою методикою [5, 6] на мості ємностей Е8-2 з використанням зовнішнього низькочастотного генератору ГЗ-33 на частоті 10^3 Гц у температурній області фазового переходу. Вимірювання проводились при постійній температурі та стабілізації $T = \pm 0,1$ К. Величина зовнішнього поля зміщення дорівнювала $2 \cdot 10^6$ В/м.

Методика вимірювань електрофізичних характеристик досліджуваних матеріалів

Використовувалась чотирьохпозиційна вакуумна установка нанесення магнетронним розпилюванням багаточарових та багатоконпонентних плівок. Установка забезпечує проведення різних процесів нанесення плівок від 0,1 мкм до 5 мкм завтовшки на підкладки діаметром від 60 мкм до 200 мкм, а також на квадратні або прямокутні з лінійними розмірами від 30 мкм до 200 мкм. Установка має чотири робочих позиції: шлюзування й нагрівання, іонне очищення поверхні підкладок, магнетронне розпилювання матеріалів з трьох мішеней малого діаметру. При напиленні багатоконпонентних (триконпонентних) плівок – заслінка знімається, розпилювання проводиться одночасно з трьох мішеней з різних матеріалів. Регулюванням поданої на кожну мішень потужності визначається склад конпонентів матеріалу в осаджуваній плівці.

Фазовий склад плівок визначався методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М (випромінювання CuK_α) в інтервалі кутів від 20° до 65° . Поверхнева морфологія плівок і границя розділу плівка-підкладка досліджувались за допомогою растрової електронної мікроскопії. Для вимірювання електрофізичних властивостей плівок методом магнетронного напилення в вакуумі через маску з отворами 1 мм наносився верхній нікелевий електрод, нижній контакт з кремнієвою пластиною формувався індій-галієвим евтектичним сплавом. Петлі діелектричного гістерезису вимірювались при напрузі 0,5 В і частоті 50 Гц.

За дифрактограмами плівок визначались параметр елементарної комірки (розщеплення піку, що відповідає спонтанній деформації, не спостерігалось), тип текстури, величина мікродеформації $\Delta d/d$ (де d – міжплощинна відстань) та розміри областей когерентного розсіювання D . Точність визначення параметру елементарної комірки лімітувалась шириною відбиття в дифрактометрі та складала $\pm 0,3$ пм. Тип текстури (переважна орієнтація кристалів) оцінювався відхиленням відносних інтенсивності відбиття від стандартного (полікристал). Структурно-деформаційні характеристики $\Delta d/d$ та D , традиційні для рентгенографії [8], використовувались для опису якості кристалізації плівок. Величини $\Delta d/d$ та D за шириною рентгенівського відбиття визначались стандартним методом ап-

роксимацій [9]. Похибки визначення $\Delta d/d$ та D не перевищували 15% та 30%, відповідно. Метод не дозволяв встановити розміри областей когерентного розсіювання менше 0,1 мкм.

Вольт-фарадні характеристики досліджуваних структур визначались за допомогою методики, наведеної у [10], при використанні електростатичного зонду на стенді, схема якого наведена на рис. 1. Зонд був спеціально виготовлений методом електрохімічної обробки вольфрамової проволочки з радіусом закруглення вістря $(0,5 \pm 0,03)$ мкм. Контроль цього параметру зонда проводився за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Для контролю відтворення СЕ властивостей плівок складних оксидів, напилених на кремнієві підкладки, їх вольт-фарадні характеристики вимірювались у трьох довільних точках, розміщених на різних відстанях від центру кремнієвої пластини.

Роздільна здатність досліджуваних структур визначалась за наступною методикою [10]. Закріплений на вимірювальному стенді (рис. 1) зразок переміщувався з кроком 0,4 мкм відносно вольфрамового зонду. Переміщення зразка контролювалось за допомогою відліково-вимірювальної системи з механотронним перетворювачем. Процес запису проводився подаванням на зонд імпульсів напруги ($U = \pm 80$) В. Наявність записаної інформації визначалось шляхом вимірювання девіації частоти генератора за допомогою вимірювача частоти ЧЗ-63/3 при переміщенні зразка з кроком 0,1 мкм у початкове положення. За результатами вимірювань будувався графік залежності девіації частоти генератора від переміщення досліджуваного зразка відносно вольфрамового зонду.

Швидкість переполяризації досліджуваних СЕ плівок визначалась згідно методики, запропонованої Мерцем [11].

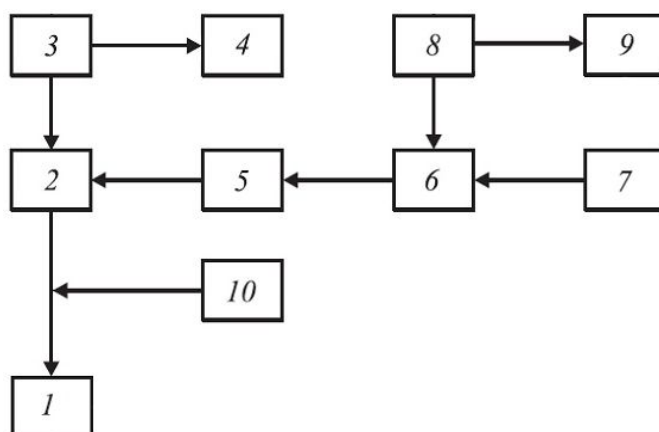


Рис. 1. Структурна схема вимірювального стенду, де: 1 – диск з зондом запису-відтворення; 2 – ключ переключення режимів запису-відтворення; 3 – генератор частоти ($(15 \leq f \leq 45)$ МГц); 4 – вимірювач частоти ЧЗ-63/3; 5 – ключ зміни полярності імпульсів; 6 – імпульсний підсилювач; 7 – генератор Гб-25; 8 – блок постійної напруги Б5-3050; 9 – прилад комбінований цифровий Щ4313; 10 – блок точного позиціонування (крок 0,1 мкм)

Результати та їх обговорення

При дослідженні температурної залежності відносної діелектричної проникності плівок складних оксидів, отриманих на кремнієвих підкладках, був виявлений максимум на кривій $\epsilon(T)$ в поблизу очікуваної температури СЕ фазового переходу об'ємних матеріалів (рис. 2). Однак цей максимум дуже незначний та розмитий у широкому температурному інтервалі. Дифрактограми досліджуваних структур наведені на рис. 3.

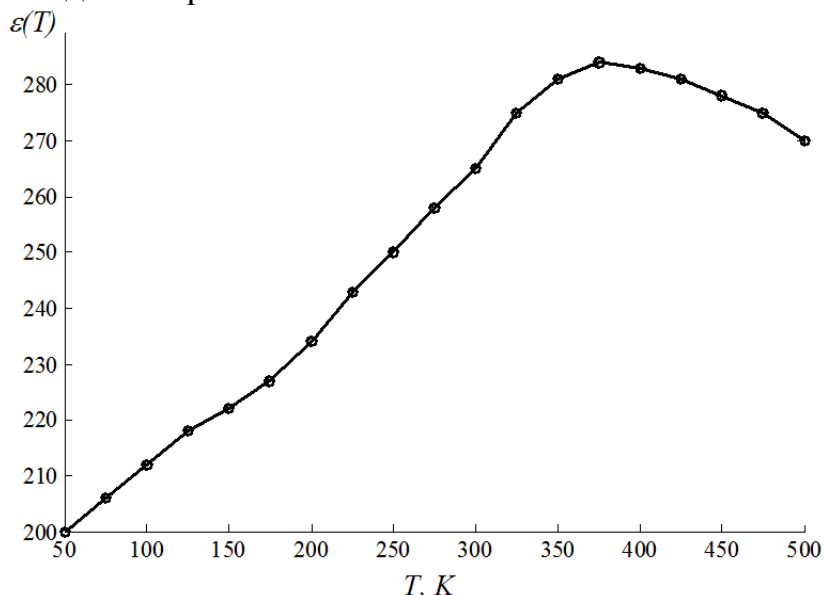


Рис. 2. Температурна залежність відносної діелектричної проникності досліджуваних плівок $\epsilon(T)$

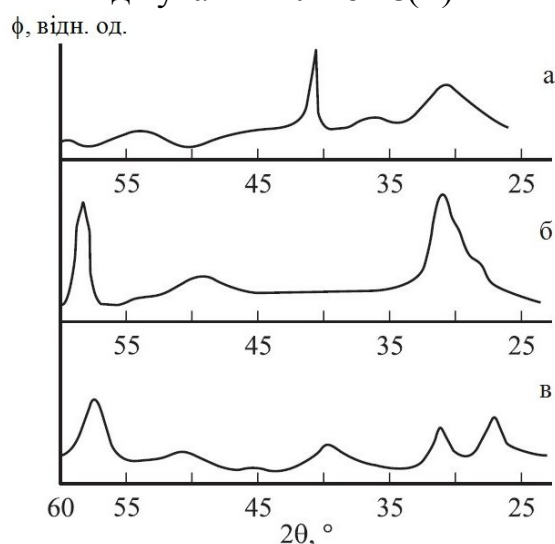


Рис. 3. Дифрактограми досліджуваних матеріалів: а – монокристал кремнію (зріз (100)), б, в – композиція діелектрик-оксид кремнію-кремній (товщина діелектрика 0,4 мкм і 0,6 мкм, відповідно)

На рис. 3,а наведені результати дослідження монокристалу кремнію (зріз (100)). На ньому зафіксоване відбиття від площини (200) з кутом $2\theta=41,2^\circ$, а також група ліній в області кутів від 30° до 31° , що належать невстановленим

сполукам кремнію (імовірно SiO_2 – α -кварц; SiO).

На рис. 3,б наведена дифрактограма композиції діелектрик (оксид кремнію)-кремній. Плівка діелектрика сильно текстурована (наявне лише одне відбиття $2\theta=57,2^\circ$). Дифракційний максимум в області, що відповідає оксиду кремнію, значно інтенсивніша, що свідчить про збільшення товщини оксидного шару. Орієнтація кристалографічного напрямку грані плівки не співпадає з орієнтацією площини (100) кремнію, тому відбиття від площини (200) кремнію відсутнє. Плівка має малу товщину (порядку 0,5 мкм). Підвищений фон можна пояснити тим, що плівка перебуває у стадії коалесценції.

Рис. 3,в відповідає структурі, аналогічній наведеній на рис. 3,б, однак у цьому випадку SE плівка має товщину 5,3 мкм. Наявність відбиття від площин (100), (110), (200) свідчить про підсилення розблокування текстури.

Вольт-фарадні характеристики досліджуваної плівки PbTiO_3 , нанесеної на підкладку з монокристалічного кремнію Si (100), наведені на рис. 4.

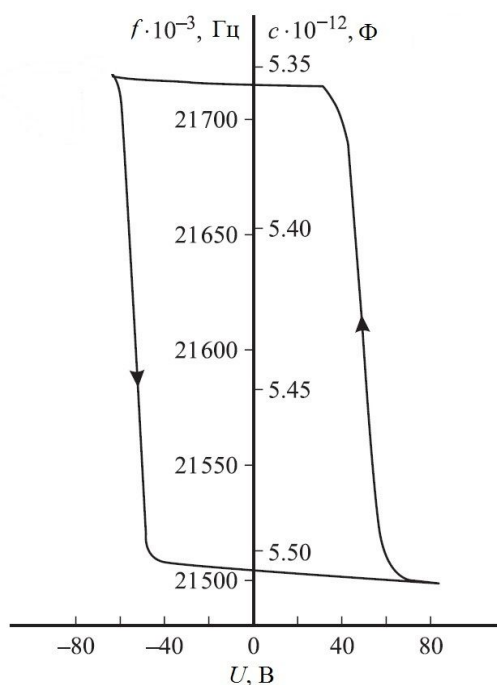


Рис. 4. Вольт-фарадні характеристики досліджуваного зразка

отримання плівок складних оксидів. Зміна ємності збідненого шару кремнію, порівняно зі зміною ємності напиленої плівки, було дуже малим (не перевищило 0,005 пФ) і практично не впливало на величину ефекту пам'яті.

Графік залежності девіації частоти генератора від переміщення досліджуваного зразка відносно вольфрамового зонду наведений на рис. 5. В результаті експерименту було встановлено, що роздільна здатність досліджуваних структур при їх взаємодії з вольфрамовим зондом, який має радіус закруглення вістря 0,4 мкм, не гірша за 0,7 мкм, що вказує на реальну можливість досягнення щільності запису інформації від 10^{12} до 10^{13} біт/м².

Отримані дані свідчать про те, що зміна ємності напиленого шару становить від 0,01 пФ до 0,02 пФ (у діапазоні частот вимірювання від 25 кГц до 35 кГц). Зміна амплітуди сигналограми по площині досліджуваного зразка пов'язано з: 1) неоднорідністю товщини, а отже, й ємності напиленого діелектричного шару; 2) нерівномірністю розподілу структурних дефектів, що зменшують міру впорядкування структури плівки; 3) неоднорідністю полів пружних механічних напруг по товщині плівки, що виникають через нерівномірність нагрівання кремнієвої підкладки при формуванні плівок складних оксидів. Вказані причини викликані проблемами технологічного характеру, які можна усунути за відповідної доробки технологічної оснастки й режимів

Результати визначення швидкості переполяризації досліджуваних плівок складних оксидів наведені на рис. 6.

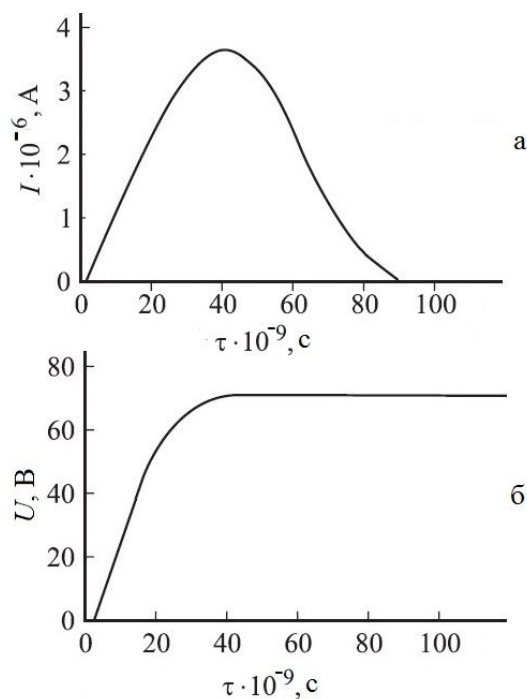
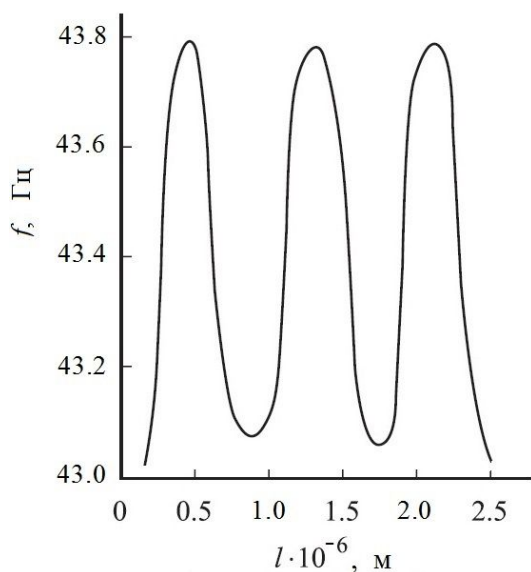


Рис. 5. Результати вимірювання роздільної здатності досліджуваних структур

Рис. 6. Часові залежності струму (а) та докладеної електричної напруги (б)

Отримані дані свідчать про те, що час переключення доменів у досліджуваних СЕ плівках складає величину, меншу за 40 нс.

Зміна амплітуди відтвореного сигналу у часі наведена на рис. 7. Екстраполяція отриманої залежності в область великих часових значень свідчить про те, що через 12 років зберігання інформації ($t \approx 3.7 \cdot 10^8$ с) амплітуда відтвореного сигналу складатиме більше 50% від початкового значення. Це є цілком задовільним результатом для реєструючих середовищ енергонезалежних носіїв інформації.

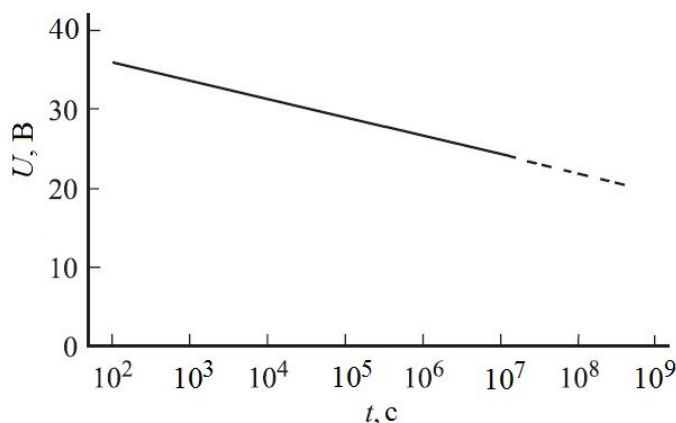


Рис. 7. Залежність зміни амплітуди електричного сигналу від часу

Висновки

З отриманих даних виходить, що досліджувана плівка до товщини 0.5 мкм має структуру перовськіту, причому матеріал плівки характеризується високою мірою текстурування.

Наведені на рис. 3 дані відносяться до впорядкованих кристалічних плівок з найбільшою мірою кристалізації, що характеризується наступними значеннями структурно-деформаційних параметрів: розміри областей когерентного розсіювання $D > 100$ нм; величина мікродеформації $\Delta d/d \sim 0,01$. Міра впорядкування структури плівок може змінюватись за допомогою регулювання температури кремнієвої підкладки. Зокрема, зменшення цієї температури призводило до розупорядкування структури. Подальші дослідження властивостей плівок складних оксидів, сформованих при різних температурах кремнієвих підкладок, показали, що процес розупорядкування структури плівок супроводжується деградацією їх СЕ властивостей.

Значення коерцитивного поля і спонтанної поляризації отриманих плівок товщиною від 1,5 мкм до 2,0 мкм склали: $E_c = 4,5 \cdot 10^5$ В/м, $P_s = 16,2 \cdot 10^{-2}$ Кл/м².

Електрофізичні дослідження розглянутих структур показали принципову можливість їх використання як реєструючих середовищ носіїв інформації зовнішніх запам'ятовуючих пристроїв.

FeRAM стійка до впливу магнітних і електромагнітних полів, не втрачає інформацію під дією іонізуючого випромінювання, є вібростійкою та здатною зберігати дані дуже великий період часу. Використання тонких плівок вищезгаданих матеріалів можливе при виготовленні електронно-керованих фазообертачів для фазованих антенних решіток. Наступний крок на шляху поліпшення діелектричних характеристик СЕ матеріалів – створення гетероструктур на основі нанорозмірних СЕ плівок.

Література

1. Томашпольский Ю. Я. Пленочные сегнетоэлектрики [Текст] / Ю. Я. Томашпольский. – М.: Радио и связь, 1984. – 192 с.
2. Gevorgian S. Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems / S. Gevorgian. – London: Springer-Verlag, 2009. – 394 p.
3. Мухортов В. М. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение / В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк. – Ростов н/Д.: изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
4. Katiyar R. S. Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric / R. S. Katiyar, A. Kumar, I. Rivera etc. // Solid State communications. – 2009. – Volume 149. – Issue 3. – P. 172-176.
5. 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.
6. Воротилов К. А. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К. А. Воротилов, В. М. Мухортов, А. С. Сигов; ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
7. Афанасьев М. С. Особенности рор-спектроскопии тонких пленок перовскитов / М. С. Афанасьев, А. В. Буров, В. К. Егоров и др. // Вестн. науки Сибири. – 2012. – №1(2). – С. 126 – 133.

8. Клето Г. И. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки для интегральных запоминающих элементов / Г. И. Клето, Я. В. Мартынюк, А. И. Савчук и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2009. – Т.7, №1.– С. 65-71.
9. Sidorkin A. S. Parameters of Domain Boundaries in Thin PbTiO₃ Films / A. S. Sidorkin, L. P. Nesterenko, A. L. Smirnov etc. // Ferroelectrics. – 2007. – V. 359, N 1-6.
10. Zhou X. Y. 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 etc. // Appl.Phys.Lett. – 2006. – V. 89. – P. 232906-1–232906-3.
11. Wang S. Y. Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films [Text] / S. Y. Wang, B. L. Cheng, C. Wang etc. // J.Appl.Phys. – 2006. – V. 99. – P. 013504-1-013504-6.

*Надійшла до редакції
22 липня 2015 року*

© Воронов С. О., Богорош О. Т., Муравов С. О., Гордійко Н. О., 2015

УДК 621.389; 621.3.01

NUMERICAL CALCULATION OF TEMPERATURE DISTRIBUTION IN CRUCIBLE OF INDUCTION EVAPORATOR WITH MAGNETIC FIELD CONCENTRATOR

Tsibulskiy L. Yu.

National Technical University of Ukraine «Kyiv polytechnic institute», Kyiv, Ukraine

E-mail: senti-ki@ukr.net

The article describes the methodology and results of hierarchical modeling of the induction evaporator with electromagnetic field concentration, which takes into account the related heterogeneous processes and allows to numerically calculate the electromagnetic field in the vicinity of the evaporator as well as current and temperature distributions in the loaded crucible. The model development work allows to make the conclusion that the method of finite elements is most suitable for calculation of electromagnetic and temperature fields. The given model may be employed for modeling vapor flow ejection from the crucible to substrates and electrical discharges in the evaporator.

Keywords: *HF heating simulation, induction evaporator, crucible, volatile substance, numerical method*

Introduction

The important part of microelectronic fabrication is deposition of thin layers or films from solid materials onto substrates. The usual deposition method is a vacuum evaporation of source materials. This method may be realized with different heaters including induction one [1]. In order to match high output impedance of RF generator with low impedance of the inductor-heater, a step-down RF transformer is commonly employed. The aim of the given work is numerical simulation of the induction evaporator with step-down RF transformer containing a magnetic field concentrator and study of its characteristics. Introducing the concentrator into the evaporator allows solving several practical problems; one of them is providing stable arcless operation of the evaporator, the other is increasing effectiveness of power transfer.