

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ  
(БГУИР)

УДК 533.9.924+621.793.18

№ госрегистрации 20102650

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе БГУИР

д-р техн. наук, проф.

\_\_\_\_\_ А. П. Кузнецов

" " \_\_\_\_\_ 2011 г.

**ОТЧЕТ**

**О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

**РАЗРАБОТАТЬ И ИССЛЕДОВАТЬ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ**

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ**

**МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

**(заключительный)**

**Х/Д 10-1044Б**

Руководитель НИР

канд. техн. наук

\_\_\_\_\_ С. М. Завадский

Ответственный исполнитель

канд. техн. наук

\_\_\_\_\_ Д. А. Голосов

Минск 2011

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Науч. руководитель темы

канд. техн. наук

\_\_\_\_\_ С. М. Завадский  
(реферат, введение,  
разделы 3–5, заключение)

Ответственный исполнитель

канд. техн. наук

\_\_\_\_\_ Д. А. Голосов  
(разделы 1, 2, 6–8)

Инженер Центра 10.1

\_\_\_\_\_ Е. Г. Жалнерович  
(раздел 3)

Нормоконтролер

\_\_\_\_\_ Л. А. Шичко

## РЕФЕРАТ

Отчет 49 с., 37 рис., 11 табл., 21 источников.

### СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, ТАНТАЛАТ СТРОНЦИЯ-ВИСМУТА, КОНДЕНСАТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМАЯ ПАМЯТЬ, ВЧ МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

Целью данной работы является разработка процессов ВЧ магнетронного распыления мишеней сегнетоэлектрических составов и исследование характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок, нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления.

В отчете на основе литературных данных проведен анализ режимов формирования сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления, установлены структуры, особенности нанесения и отжига тонких пленок сегнетоэлектриков на основе танталата стронция-висмута.

В отчете приведено описание разработанной установки для нанесения тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления. Приведены результаты исследования разрядных характеристик ВЧ магнетронной распылительной системы при распылении сегнетоэлектрических мишеней. Исследованы процессы нанесения сегнетоэлектрических тонкопленочных слоев методом ВЧ магнетронного распыления. Установлены зависимости элементного состава нанесенных пленок от состава газовой среды, мощности разряда, расстояния мишень-подложка и т.д. Исследованы электрофизические свойства конденсаторных структур на основе танталата стронция-висмута.

Определены основные требования к процессу и оборудованию для ВЧ магнетронного распыления. На основе полученных результатов разработаны рекомендации по промышленному применению метода ВЧ магнетронного распыления для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 Технические требования к выполнению научно-исследовательских работ. . .	9
2 Сегнетоэлектрические материалы .....	9
2.1 Танталат стронция-висмута .....	11
3 Анализ особенностей формирования SBT пленок методом ВЧ магнетронного распыления .....	14
4 Разработка экспериментального оборудования для нанесения пленок SBT методом ВЧ магнетронного распыления .....	22
5 Формирование пленок SBT методом ВЧ магнетронного распыления .....	25
5.1 Методика проведения экспериментов .....	25
5.2 Влияние параметров процесса на скорость нанесения .....	26
5.3 Исследование изменения элементного состава нанесенных пленок .....	29
5.4 Отжиг образцов .....	34
5.4.1 Отжиг при атмосферном давлении .....	34
5.4.2 Отжиг при пониженном давлении .....	36
5.5 Исследование характеристик конденсаторных структур на основе пленок SBT .....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	48

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на НПО «Интеграл» освоен ряд базовых технологических процессов, основанных на использовании технологии монокристаллического кремния. На базе этой технологии серийно изготавливается большая номенклатура запоминающих устройств (ЗУ). В номенклатуру выпускаемых запоминающих устройств входят оперативные запоминающие устройства (ОЗУ) и электрически программируемые стираемые постоянные запоминающие устройства (EEPROM - electrical erasable programmable read only memory). Процесс записи и чтения информации в ОЗУ довольно простой и быстрый, количество циклов перезаписи информации не ограничено, однако при выключении питания информация в ОЗУ теряется. Схемы EEPROM обеспечивают хранение информации при отключении питания, однако процесс записи и чтения довольно медленный, а количество циклов перезаписи информации ограничено, что не позволяет использовать эти устройства в схемах с частым обновлением данных.

Во всем мире постоянно проводятся работы по усовершенствованию этих категорий ЗУ и объединению функций ОЗУ и EEPROM в одном устройстве. Например, фирма Dallas Semiconductor (США) выпустила статическое ОЗУ с батареей в одном корпусе, а фирма ZMD (США) выпустила микросхему с двумя типами памяти ОЗУ и EEPROM, в которой происходит перезапись информации из ОЗУ в EEPROM при отключении питания. Однако эти приборы весьма дороги и используются в специальных устройствах, в которых требуется высокий уровень защиты информации в случаях аварийного отключения питания.

В 90-х годах в результате активных исследований появилась так называемая сегнетоэлектрическая энергонезависимая память с произвольным доступом к ячейкам (Ferroelectric Random Access non-volatile Memory, FRAM или FeRAM). Впервые работающий образец FRAM был получен в 1992 году в лабораториях компании Symetrix (США). С тех пор этот тип устройств памяти вызывает пристальное внимание со стороны научных кругов, а с 1996 года и кругов коммерческих. Достаточно сказать, что с 1992 по 2005 год по этой теме было выдано свыше 500 патентов, причём около 120 патентов было выдано только за последний год. Это свидетельствует о всё возрастающем интересе к исследованиям сегнетоэлектриков и, главное, к их использованию для FRAM.

Ключевым элементом в технологии FRAM является получение сегнетоэлектрических пленок. Наиболее распространённым является семейство PZT (Цирконат-титанат свинца) с общей формулой  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . Исследования свойств данных соединений производились компанией Ramtron (США), которая запатентовала несколько разновидностей FRAM, базирующихся на этой группе соединений. Впоследствии лицензию на эти разработки купила компания Toshiba (Япония) – один из крупнейших мировых производителей FRAM на данный момент. Помимо PZT ярко выраженным сегнетоэлектриком является SBT (танталат стронция-висмута), с формулой  $SrBi_2Ta_2O_9$ . Основные работы с этим материалом велись компанией Symetrix (США), которая впоследствии продала лицензии компаниям Matsushita, NEC из Японии, Siemens, Motorola, Hynix и Micron из США. Компания, Infineon Technologies AG (США) независимым путем пришла к SBT и так же является держателем патентов на память FRAM на базе этого сегнетоэлектрика.

FRAM в настоящее время является достаточно дорогой, мировой рынок ЗУ типа FRAM не насыщен, и в ближайшее время ожидается его интенсивный рост. Для НПО «Интеграл» актуальным является поиск новых конкурентоспособных высокотехнологических разработок, которые могут быть сравнительно легко освоены на НПО «Интеграл», т.к. не требуют субмикронных технологий и базируются на хорошо освоенной технологии производства КМОП СБИС. С этой точки зрения освоение технологии FRAM представляется достаточно перспективным.

# **1 Технические требования к выполнению научно-исследовательских работ**

## **1 Цель и задачи научного исследования:**

- определить особенности процессов ВЧ магнетронного распыления сегнетоэлектрических мишеней, исследовать разрядные характеристики ВЧ магнетронной распылительной системы при распылении сегнетоэлектрических мишеней, исследовать характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок, нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления, на основе чего выработать рекомендации по промышленному применению метода при формировании сегнетоэлектрических конденсаторов.

## **2 Этапы научного исследования:**

- определение основных требований к процессу и оборудованию для ВЧ магнетронного распыления, модернизация экспериментальной установки;

- исследование процессов нанесения сегнетоэлектрических тонкопленочных слоев методом ВЧ магнетронного распыления;

- нанесение сегнетоэлектрических пленок на экспериментальные образцы сегнетоэлектрических конденсаторов. Разработка основных рекомендаций по промышленному применению метода.

## **3 Основные требования к результатам научного исследования:**

В результате выполнения задания:

- на первом этапе будут исследованы особенности ВЧ магнетронного распыления сегнетоэлектрических материалов, проведена модернизация экспериментальной установки для реализации процесса;

- на втором этапе будет исследовано влияние режимов ВЧ магнетронного распыления (мощности, расхода реактивного газа и т.д.) на состав и структуру сегнетоэлектрических пленок (структурный и элементный анализ образцов проводит Заказчик), наследование пленкой состава мишени, исследовано изменение состава сегнетоэлектрических мишеней в процессе выработки; а так же изготовлены образцы пленок для отработки процессов травления Заказчиком;

- на третьем этапе будут проведены процессы напыления сегнетоэлектрических пленок на экспериментальные образцы конденсаторов для исследования влияния режимов ВЧ магнетронного распыления на электрические характеристики сегнетоэлектрических структур (подготовку конденсаторных структур к напылению и измерение электрических характеристик проводит Заказчик); сформулированы рекомендации по промышленному применению ВЧ магнетронного распыления сегнетоэлектрических материалов.

#### **4 Основные требования к выполнению работы:**

Метод нанесения	ВЧ магнетронное распыление;
Мощность ВЧ разряда (13.56 МГц)	до 500 Вт;
Размер мишени	Ø 35 мм;
Размещение	фланцевое;
Расстояние мишень – подложка	50 – 110 мм;
Рабочие газы	инертный или смесь инертного и реактивного (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> ) газов;
Расход газа	45 – 60 мл/мин;
Рабочее давление	0.06 - 1.0 Па;
Наносимые материалы	композиционные диэлектрики (сегнетоэлектрические составы);
Температура подложки	до 800 °С.
Диаметр подложек (пластин)	100, 150 мм.
Равномерность толщины и состава пленок по пластине на этапе НИР	не регламентируется.



## 2 Сегнетоэлектрические материалы

### 2.1 Сегнетоэлектрики

**Сегнетоэлектрики** – кристаллические диэлектрики, обладающие в определённом интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий. Электрические свойства сегнетоэлектриков во многом подобны магнитным свойствам ферромагнетиков (отсюда название ферроэлектрики, принятое в зарубежной литературе).

Монокристаллические сегнетоэлектрики «податливы» по отношению к внешним воздействиям: величина и направление спонтанной поляризации могут сравнительно легко изменяться под действием электрического поля, упругих напряжений, при изменении температуры. Это обуславливает большое разнообразие эффектов, наблюдающихся в сегнетоэлектриках. Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными, а состоят из доменов – областей с различными направлениями спонтанной поляризации, так что при отсутствии внешних воздействий суммарный электрический дипольный момент  $P$  образца практически равен нулю.

Наличие доменов существенно сказывается на свойствах сегнетоэлектриков. Под действием электрического поля доменные границы смещаются так, что объёмы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счёт объёмов доменов, поляризованных против поля. Доменные границы обычно «закреплены» на дефектах и неоднородностях в кристалле, и необходимы электрического поля достаточной величины, чтобы их перемещать по образцу. В сильном поле образец целиком поляризуется по полю – становится однодоменным. После выключения поля в течение длительного времени образец остаётся поляризованным. Необходимо достаточно сильное электрическое поле противоположного направления, называется коэрцитивным, чтобы суммарные объёмы доменов противоположного знака сравнялись. В сильном поле происходит полная реполяризация образца. Зависимость поляризации  $P$  образца от напряжённости электрического поля  $E$  нелинейна и имеет вид петли гистерезиса.

Сильное изменение поляризации образца под действием электрического поля за счёт смещения доменных границ обуславливает тот факт, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  многодоменного сегнетоэлектрика больше, чем однодоменного. Значение  $\varepsilon$  тем больше,

чем слабее закреплены доменные границы на дефектах и на поверхности кристалла. Величина  $\varepsilon$  в сегнетоэлектриках существенно зависит от напряжённости электрического поля, т. е. сегнетоэлектрики обладают нелинейными свойствами.

## 2.2 Танталат стронция-висмута

Стехиометрическому составу танталата стронция-висмута (SBT) соответствует формула  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Изменения концентрации элементов в составе позволяет составам SBT принимать ряд различных кристаллических структур. Нестехиометрический SBT может сформироваться в процессе нанесения или в случае преднамеренного изменения концентраций исходных материалов. Как полагают, связанные с производством отклонения в стехиометрическом составе зависят от высокой летучести оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или от взаимодействия висмута с Pt электродом [1].

Единственной известной сегнетоэлектрической фазой в пределах системы SBT является структура перовскита в которой присутствуют промежуточные слои оксида висмута (слоеный перовскит). Слоеный перовскит состоит из двух перовскитоподобных слоев  $\text{SrTaO}_3$  расположенных между слоями  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  вдоль оси (рисунок 2.1).

После нанесения пленки SBT имеют аморфную структуру со случайным распределением катионов. Для формирования структуры слоеного перовскита, входящие в состав пленки материалы должны преобразоваться от начальной аморфной фазы в упорядоченную решетку.

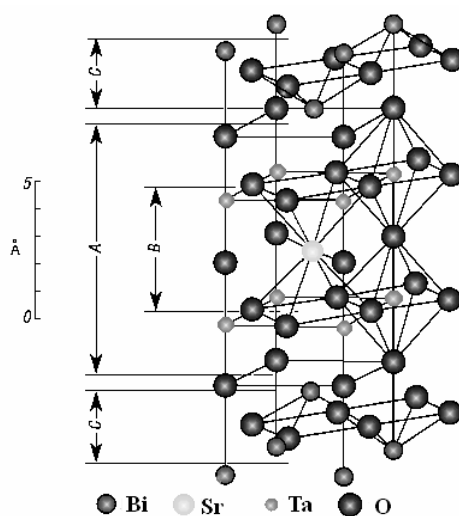


Рисунок 2.1 – Кристаллическая решетка слоеного перовскита SBT

Аморфная микроструктура метастабильна и начинает кристаллизоваться при температуре 500 – 550 °С для 1:2:2 SBT [2]. Как полагают первой кристаллической структурой в системе SBT, является простая флюоритовая структура, которая формируется при температуре 500 – 650 °С [1, 3, 4]. Предполагается, что преобразование между аморфным SBT и структурой слоеного перовскита проходит флюоритовую структуру [5]. Большая часть флюорита преобразовывается в слоеный перовскит при температурах выше 650 °С. Однако даже при более высоких температурах отжига наблюдались боковые отклонения в микроструктуре, с остаточными флюоритовыми и вторичными фазами на границах зерен [4, 6].

Структура пирохлора является производной флюоритовой структуры. Формирование фазы пирохлора может быть вызвано нестехиометричностью SBT и условиям обработки [7]. Фундаментальное различие между флюоритом и структурой пирохлора – то, что последний был получен в виде порошка, тогда как флюорит наблюдался только в слоях [8]. Способность формировать порошковую фракцию указывает на то, что пирохлор вряд является метастабильным составом. При температуре выше 700°С флюоритовая фаза переходит к слоеному перовскиту или при недостатке висмута к фазе пирохлора [2, 3]. **Если в составе SBT имеется недостаток содержания висмута, вероятно, что сформируется фаза пирохлора. Из-за относительной стабильности фазы пирохлора и низкой концентрации висмута в пределах решетки, маловероятно, что произойдет преобразование пирохлора в слоеный перовскит.**

На рисунке 2.2 представлена тройная фазовая диаграмма, показывающая стабильные фазы в системе SBT [9, 10]. Серой точкой показана область формирования стехиометрического SBT со структурой (фазой) ауривиллиуса  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2$ , т.е.  $\text{Ta} = 2/5$ ,  $\text{Bi} = 2/5$ ,  $\text{Sr} = 1/5$ . Пунктирная линия проходит через точку стехиометрического  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2$  и показывает изменение концентрации Bi при постоянном отношении Sr/Ta, т.е. для состава  $\text{SrBi}_x\text{Ta}_2$ . Фаза пирохлора обнаружена при недостатке Bi ( $\text{Bi} < 2/5$ ) и фаза флюорита при избытке Bi ( $\text{Bi} > 2/5$ ) [8].

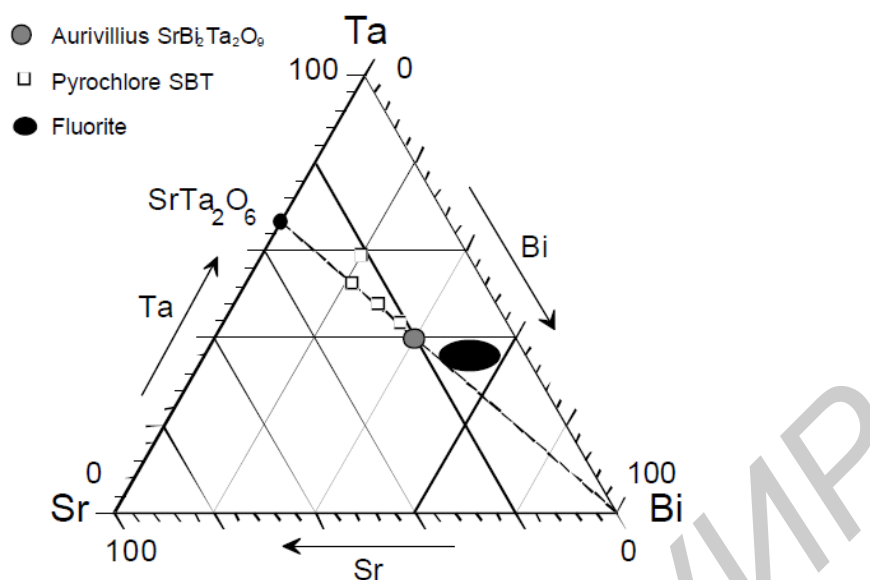


Рисунок 2.2 – Тройная фазовая диаграмма, показывающая стабильные фазы в SBT системе

### Выводы

1 Единственной сегнетоэлектрической фазой в пределах системы SBT является структура перовскита в которой присутствуют промежуточные слои оксида висмута (слоеный перовскит).

2 При отклонении в стехиометрическом составе формируются структуры пирохлора или флюорита, которые не обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Фаза пирохлора наблюдается при недостатке Bi, а фаза флюорита при избытке Bi.

### 3 Анализ особенностей формирования SBT пленок методом ВЧ магнетронного распыления

*Nam-Hee Lee* и др. [11] сообщали о синтезе сегнетоэлектрических пленок  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) на  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$  подложках методом ВЧ магнетронного распыления, используя SBT мишени с различным содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Хороший гистерезис получен на SBT пленках нанесенных из мишеней с 50 мол. % избытком Bi в мишени. В таблице 3.1 приведены условия нанесения. В таблице 3.2 приведены измеренные методом EPMA составы исходного порошка, мишени и нанесенной пленки.

Таблица 3.1 – Параметры процесса нанесения SBT пленок [11]

Состав мишени	$\text{Sr}_{1.2}\text{Bi}_{3.0}\text{Ta}_2\text{O}_9$
Диаметр мишени, мм	50
Расстояние мишень – подложка, мм	50
Остаточное давление, Па	$1 \times 10^{-7}$ Тор
Рабочее давление, Па	$2 \times 10^{-4}$ Тор
Мощность ВЧ	100 Вт
Рабочие газы ( $\text{Ar} : \text{O}_2$ )	1: 1
Время нанесения, мин	10
Температура подложки	200° C
Состав нанесенной пленки	$\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{1.9}\text{Ta}_2\text{O}_{8.6}$

Таблица 3.2 – Составы исходного порошка мишени и нанесенной пленки, измеренные методом EPMA [11]

Исходный порошок	Мишень	Нанесенная пленка
$\text{Sr}_{1.2}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$	$\text{Sr}_{1.1}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_{9.4}$	$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{1.3}\text{Ta}_2\text{O}_{7.8}$
$\text{Sr}_{1.2}\text{Bi}_{2.7}\text{Ta}_2\text{O}_9$	$\text{Sr}_{1.1}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_{9.6}$	$\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{1.6}\text{Ta}_2\text{O}_{8.1}$
$\text{Sr}_{1.2}\text{Bi}_{3.0}\text{Ta}_2\text{O}_9$	$\text{Sr}_{1.0}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_2\text{O}_{9.9}$	$\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{1.9}\text{Ta}_2\text{O}_{8.6}$

*Ji-Eon Yoon* и др. [12] наносили SBT пленки методом ВЧ магнетронного распыления мишени  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  на буферный слой  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Как сообщают авторы, буферный слой позволил понизить температуру кристаллизации и понизить диффузию Pt в SBT пленку.

Типичные параметры ВЧ магнетронного нанесения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  буферного слоя и пленок  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Типичные параметры ВЧ магнетронного нанесения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  буферного слоя и пленок  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$

Наносимая пленка	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	SBT
Остаточное давление, Па	$4.66 \times 10^{-3}$	$4.66 \times 10^{-3}$
Рабочее давление, Па	1.24	1.24
Мощность ВЧ, Вт	80	120
Рабочие газы	Ar : $\text{O}_2$ (9 : 1)	Ar : $\text{O}_2$ (9 : 1)
Температура подложки	От комнатной до $500^\circ\text{C}$	От комнатной до $500^\circ\text{C}$

*Yibin Li* и др. [13-15] для нанесения SNBT пленок использовали мишень  $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.3}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+x}$  чистотой 99.9 % (Super Conductor Materials Inc., Tallman, NY). Типичные условия нанесения SNBT пленок приведены в таблице 3.4.

В статье авторы отмечают, что при изготовлении мишени использовался избыток оксида висмута 30 %, который необходим из-за его высокой летучести при распылении.

Таблица 3.4 – Типичные условия нанесения SNBT пленок [13-15]

Остаточное давление, Па	$3 \times 10^{-4}$
Рабочее давление, Па	1.5
Плотность мощности, Вт/см <sup>2</sup>	2.3 Вт/см <sup>2</sup>
Рабочие газы (Ar/ $\text{O}_2$ мл/мин)	54/6
Расстояние мишень – подложка, мм	40
Температура подложки ( $^\circ\text{C}$ )	Комнатная

На рисунке 3.1 и рисунке 3.2 приведены данные по изменению скорости нанесения и компонентного состава нанесенных пленок от процентного содержания кислорода в Ar/ $\text{O}_2$  смеси газов.

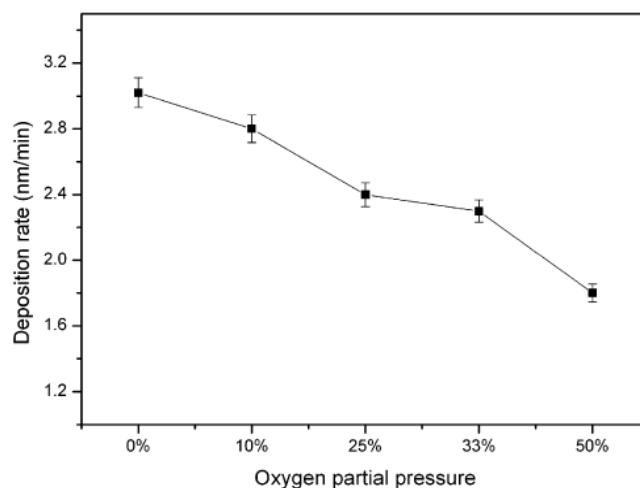


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости нанесения от процентного содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов [13]

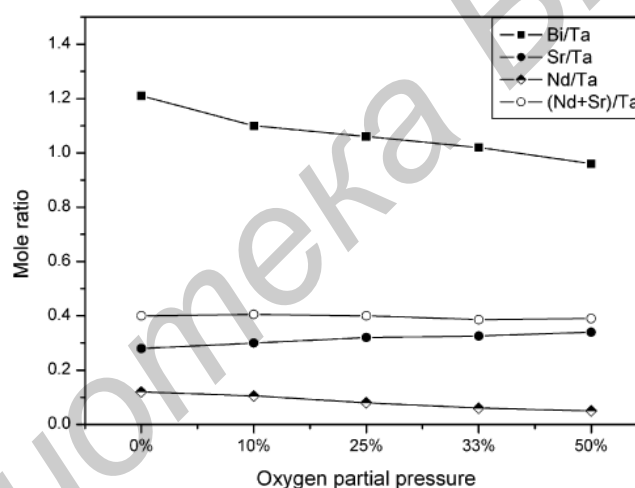


Рисунок 3.2 – Зависимость компонентного состава нанесенных пленок от процентного содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов [13]

*Choon-Nam Cho* и др. [16] сообщали о нанесении SBT пленок методом ВЧ магнетронного распыления из исходной мишени Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>2.2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Мишень была изготовлена из SrCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> исходных порошков. Смесь была отожжена при температуре 1000° С и затем спрессована в мишень Ø 2". Спрессованная мишень была синтезирована при температуре 1000° С.

*Sam Zhang* и др. [17] наносили SBT пленки методом ВЧ магнетронного распыления мишени Ø 4" с исходным составом Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>2.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9+x</sub> чистотой 99.99 % (Plasmaterials, Inc.,

Livermore, CA). Типичные параметры ВЧ магнетронного нанесения пленок SBT приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Типичные условия нанесения SBT пленок [17]

Остаточное давление, Па	$7 \times 10^{-4}$
Рабочее давление, Па	0.8–2.5
Плотность мощности, Вт/см <sup>2</sup>	1.02–1.91
Рабочие газы (Ar/O <sub>2</sub> sccm)	54/6
Расстояние мишень – подложка, мм	30 – 60
Температура подложки (°C)	Комнатная

На рисунках 3.3 – 3.5 представлены зависимости изменения компонентного состава нанесенных пленок от рабочего давления в камере, плотности мощности и расстояния мишень – подложка.

*Jaе-Sun Kim* и др. [18] наносили пленки SBT методом ВЧ магнетронного распыления мишени Sr<sub>1,2</sub>Bi<sub>2,4</sub>Ta<sub>2,0</sub>O<sub>9</sub> с избытком 20 мол. % SrCO<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для компенсации потери Sr и Bi при распылении. Условия нанесения приведены в таблице 3.6.

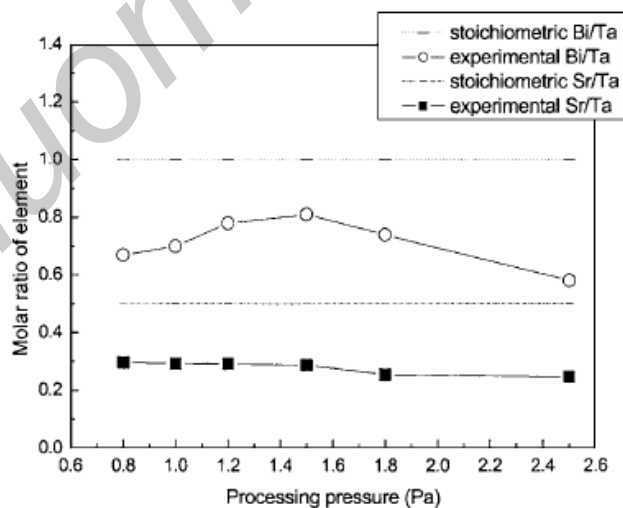


Рисунок 3.3 – Зависимость компонентного состава нанесенных пленок от общего давления в камере. Расстояние мишень – подложка 60 мм, плотность мощности 1.27 Вт/см<sup>2</sup> (XPS анализ) [17]



Авторы отмечают, что, несмотря на избыток Вi в мишени, в пленке наблюдался недостаток Вi. Для компенсации недостатка Вi использовалась дополнительная мишень Вi. Для получения пленок с дефицитом Sr использовалась дополнительная мишень Та, “поскольку пленки с недостатком Sr имеют большие значения поляризации, чем пленки со стехиометрическим составом Sr/Та”. Авторы также отмечают, что избыток металлического Вi в пленке ухудшает сегнетоэлектрические свойства пленок, но может быть легко устранен вторичным отжигом при температуре 650 °С и давлении кислорода 5 Торр.

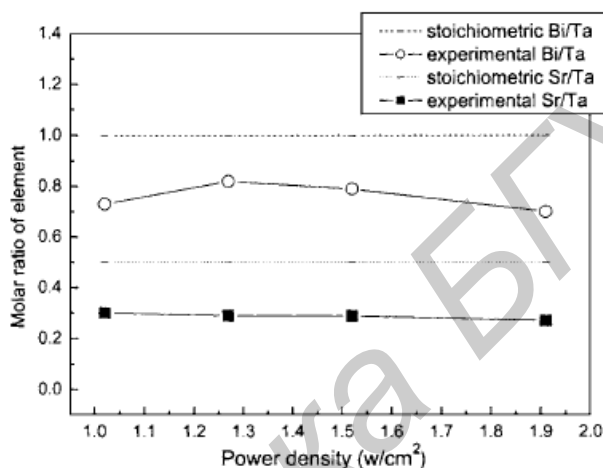


Рисунок 3.4 – Зависимость компонентного состава нанесенных пленок от плотности мощности на мишени. Расстояние мишень – подложка 60 мм, давление 1.5 Па (XPS анализ) [17]

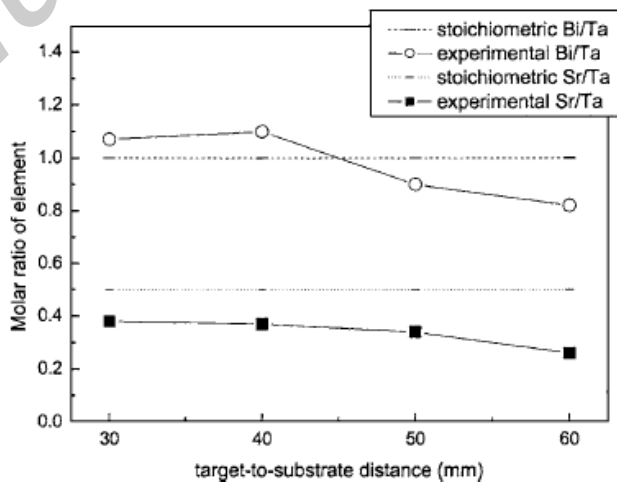


Рисунок 3.5 – Зависимость компонентного состава нанесенных пленок от расстояния мишень - подложка. Плотность мощности 1.27 Вт/см<sup>2</sup>, давление 1.5 Па (XPS анализ) [17]

Таблица 3.6 – Условия нанесения SBT пленок [18]

Состав мишени	$\text{Sr}_{1.2}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ , Bi и Ta
Диаметр мишени	5.08 см
Подложка	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si
Расстояние мишень - подложка	7 см
Остаточное давление	$1.2 \times 10^{-5}$ Torr
Мощность ВЧ	100 Вт
DC мощность при распылении Bi и Ta	20 и 10 Вт
Рабочие газы Ar:O <sub>2</sub>	1:1
Температура подложки	500 °C
Первый отжиг 1 час в O <sub>2</sub>	760 Torr при 650°C
Второй отжиг 0.5, 1 час в O <sub>2</sub>	5 Torr при 650°C

*Chul-Ho Park* и др. [19] наносили SBT пленки на Si подложки с нанесенным тонким слоем ZrO<sub>2</sub> (20 нм). Состав мишени в статье не указан. Условия нанесения приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Типичные условия нанесения пленок ZrO<sub>2</sub>, Pt, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [19]

Материал пленки	ZrO <sub>2</sub>	Pt	SBT
Остаточное давление	$1.5 \times 10^{-5}$ Torr	$1.5 \times 10^{-5}$ Torr	$1.5 \times 10^{-5}$ Torr
Рабочее давление	$1 \times 10^{-2}$ Torr	$1 \times 10^{-2}$ Torr	$1 \times 10^{-2}$ Torr
Мощность	256 мА (DC)	80 Вт (ВЧ)	120 Вт (ВЧ)
Рабочие газы	Ar:O <sub>2</sub> (6:4)	Ar	Ar:O <sub>2</sub> (9:1)
Температура подложки	комнатная	комнатная	комнатная

*Jha* и др. [20] использовали метод ВЧ магнетронного распыления (магнетронная распылительная система EDWARD ESM 100 с катодом  $\varnothing$  75 мм) для нанесения SBT пленок толщиной 350 нм. Состав мишени в статье не указан. Условия нанесения приведены в таблице 3.8.

*Tsai* и др. [21] методом ВЧ магнетронного распыления наносили пленки SBTN пленки были нанесены на Ir одновременным магнетронным распылением двух мишеней Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>2.2</sub>Ta<sub>1.2</sub>Nb<sub>0.8</sub>O<sub>9</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\varnothing$  2" и толщиной 1/8", синтезированных с помощью

стандартного процесса твердотельной реакции.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  мишень использовалась для компенсации недостатка атомов Bi в нанесенных пленках, поскольку, как заявляют авторы, содержание висмута в пленке значительно уменьшается при высоких температурах подложки. Пленки были нанесены при постоянной мощности 100 Вт для мишени  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_9$ , и 20 Вт для мишени  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Давление в камере поддерживалось постоянным и составляло 20 мТор при содержании кислорода в смеси Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов от 0 до 50 %. Расстояние мишень – подложка составляло 50 мм. Толщина нанесенных при 570 °С пленок составляла приблизительно 400 нм. Скорость нанесения была приблизительно 2.4 – 3.5 нм/мин [21]

Таблица 3.8 – Параметры процесса нанесения SBT пленок [20]

Расстояние мишень – подложка	50 мм
Остаточное давление	$1 \times 10^{-5}$ mbar
Рабочее давление	$1 \times 10^{-1}$ mbar,
Время нанесения	(30 мин)
Мощность ВЧ	50 Вт
Соотношение Ar/O <sub>2</sub>	4:1.
Температура подложки	350 °С
Отжиг после нанесения	700, 750, 800 °С в течении 1 часа

На рисунках 3.6 – 3.7 представлены полученные зависимости коэффициента преломления, скорости нанесения, и атомного содержания элементов в нанесенной пленке от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов.

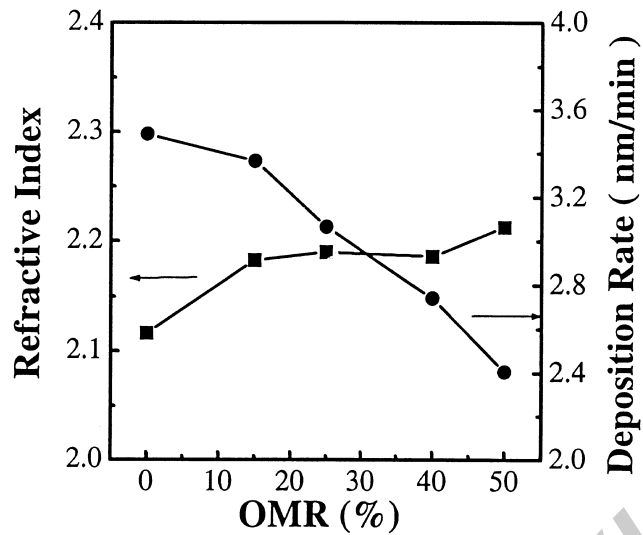


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента преломления и скорости нанесения пленок SBTN от процентного содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов [21]

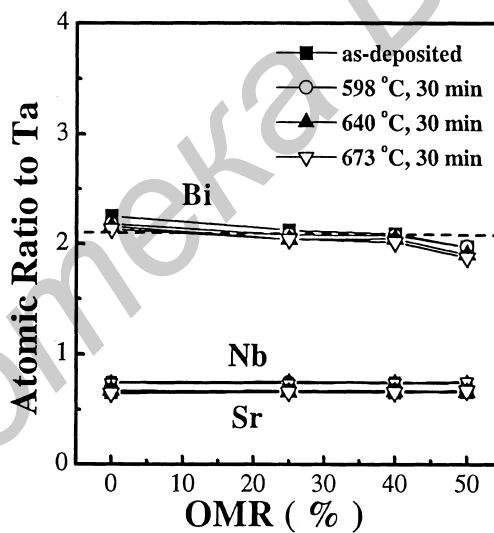


Рисунок 3.7 – Зависимость атомного содержания Bi, Nb, и Sr к Ta в SBTN нанесенных пленках от процентного содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов [21]

### Выводы

- 1 Метод ВЧ магнетронного распыления позволяет распылять диэлектрические многокомпонентные мишени с хорошим сохранением стехиометрического состава;
- 2 В нанесенных пленках при распылении многокомпонентных материалов отмечается недостаток легко испаряемых материалов. В случае распыления SBT составов чаще всего отмечается недостаток висмута и в некоторых случаях недостаток стронция;

3 В основном все исходные мишени изготавливаются с избытком оксида висмута и стронция;

4 Для компенсации недостатка кислорода в нанесенных пленках необходимо производить распыление в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов;

5 Анализ литературных данных показывает, что в различных статьях температура подложки в процессе нанесения находится в пределах от комнатной до  $570\text{ }^\circ\text{C}$ . Чаще всего в диапазоне  $300 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ . Более высокие температуры не используются из-за восстановления оксида висмута в вакууме и испарения висмута;

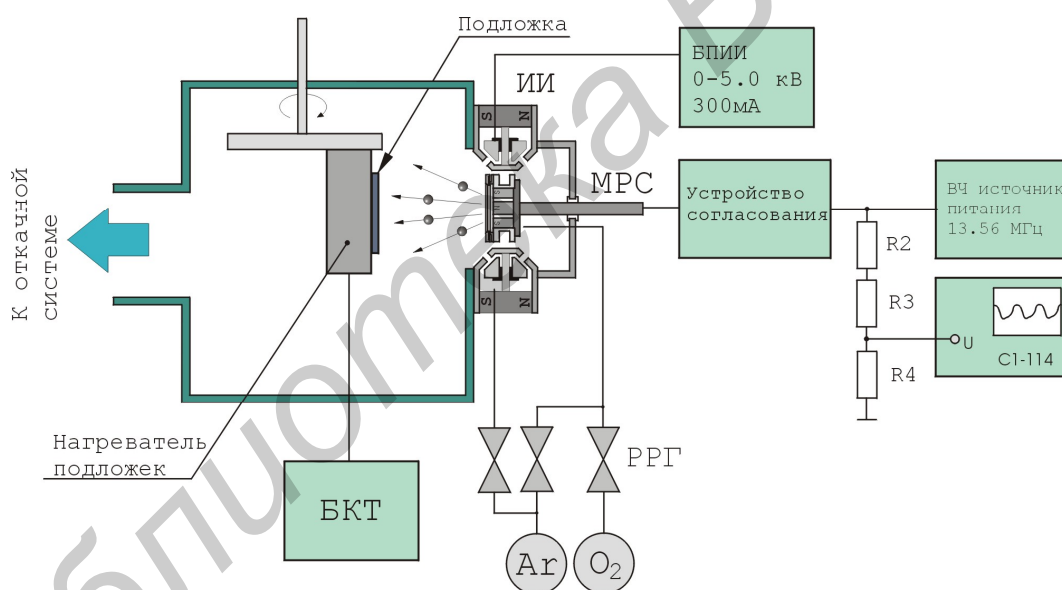
6 Для формирования структуры слоеного перовскита используется последующий отжиг пленок при температуре  $650 - 850\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$ . Время отжига до 60 мин;

7 Нанесение пленок SBT осуществляется на структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ . Толщина слоя Ti порядка 15 нм, толщина слоя Pt порядка 100 нм;

8 Структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$  перед нанесением пленки SBT подвергаются отжигу для структурирования Pt.

#### 4 Разработка экспериментального оборудования для нанесения пленок SBT методом ВЧ магнетронного распыления

Для реализации процесса ВЧ магнетронного распыления мишеней сегнетоэлектрических составов проведен комплекс работ по модернизации экспериментальной установки. Установка создана на базе вакуумного поста Leybold-Heraeus A550 VZK. На вакуумный пост установлен затвор ЗППШ-160 и вакуумная камера  $\varnothing$  250 мм. Особенностью разработанной установки является использование для высоковакуумной откачки турбомолекулярного насоса TURBOVAC NT 200, что позволяет исключить попадание паров масел в наносимые пленки. Схема и внешний вид экспериментальной установки нанесения сегнетоэлектрических тонкопленочных слоев методом ВЧ магнетронного распыления приведены на рисунке 4.1 и рисунке 4.2.



МРС – магнетронная распылительная система, ИИ – ионный источник, РРГ – автоматический регулятор расхода газа, БКТ – блок контроля температуры

Рисунок 4.1 – Структурная схема экспериментальной установки для нанесения тонких пленок сегнетоэлектрических составов методом ВЧ магнетронного распыления

Камера вакуумной установки оборудована внешним фланцевым двухлучевым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов на основе ускорителя с анодным слоем, который использовался для предварительной очистки подложек. Разработка конструкции ионного источника проводилась с учетом требований к устройствам для

проведения процессов ионно-лучевого распыления и очистки. Особенностью данной конструкции источника является возможность генерирования двух независимых ионных пучков. Один из пучков служит для распыления материала мишени, а второй – для очистки подложки и ионного ассистирования. Данный тип источников способен генерировать пучок ионов с энергией до 2000 эВ при токе разряда до 240 мА. Для распыления керамических мишеней использовалась магнетронная распылительная система RIF.036.001 оригинальной конструкции с мишенью  $\varnothing$  36 мм (рисунок 4.3), которая устанавливалась вместо мишенного узла ионного источника. Магнетронная распылительная система разработана с учетом требований к системам ВЧ распыления.

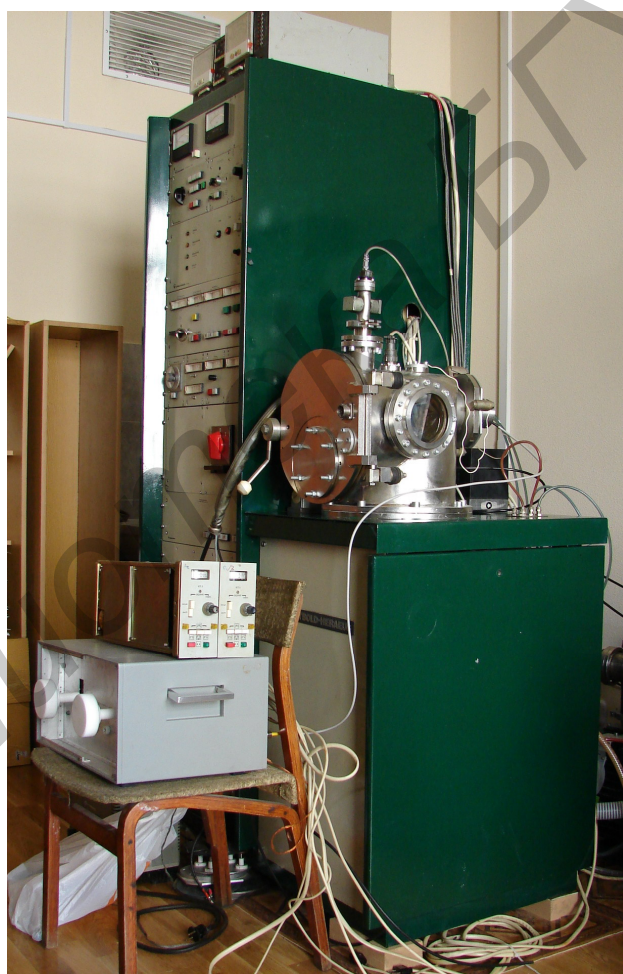


Рисунок 4.2 – Общий вид экспериментальной установки нанесения сегнетоэлектрических тонкопленочных слоев методом ВЧ магнетронного распыления

В качестве мишени использовались диски из сегнетоэлектрической керамики  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$   $\varnothing$  36 мм и толщиной 4 мм. Анализ состава материала мишени методом

рентгеновской дифракции показал, что в начальный состав мишени входят: 45.673 %  $Ta_2O_5$ , 38.686 %  $Bi_2O_3$ , 15.641 %  $SrO$ .

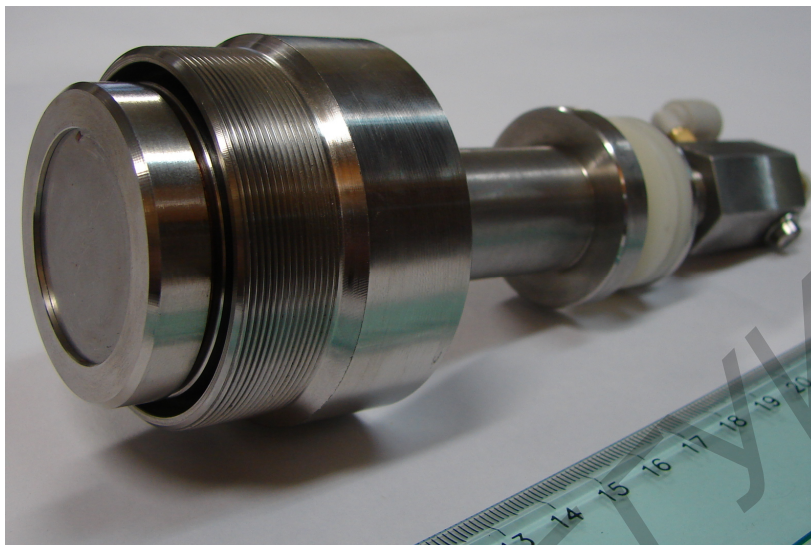


Рисунок 4.3 – ВЧ магнетронная распылительная система RIF.036.001

Для питания магнетрона применен ВЧ источник питания с максимальной выходной мощностью 1300 Вт (Выходное сопротивление 50 Ом, частота 13.56 МГц). Поскольку импеданс магнетрона отличается от выходного сопротивления источника питания, для подключения магнетрона к источнику питания разработано согласующее устройство. Инициирование разряда осуществлялось при помощи накаливаемого катода или “хлопка” газа.

Расход рабочих газов ( $Ar$ ,  $O_2$ ) контролировался с помощью автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1. Применение автоматических регуляторов расхода газа позволило точно поддерживать в течение процесса соотношение парциальных давлений газов рабочих газов.



## 5 Формирование пленок SBT методом ВЧ магнетронного распыления

### 5.1 Методика проведения экспериментов

В ходе экспериментов подложки устанавливались на вращаемый держатель. В качестве подложек использовались Si пластины с нанесенными структурами SiO<sub>2</sub>/Pt. В ходе экспериментов расстояние мишень – подложка изменялось от 40 до 80 мм.

Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $1.5 \times 10^{-2}$  Па. Предварительно производилась очистка подложек ионным пучком. Для этого в источник подавался Ar до рабочего давления  $2.0 \times 10^{-2}$  Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 3 мин, 700 эВ, 40 мА. Затем непосредственно в область мишени магнетрона подавались рабочие газы (смесь Ar/O<sub>2</sub>). Общий расход рабочих газов поддерживался постоянным и составлял 80 мл/мин. Содержание кислорода в смеси рабочих газов изменялось от 0 до 50 %. При этом давление в камере составляло 0.8 Па. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона изменялась от 40 до 200 Вт. При этом уровень отраженной мощности был менее 10 % от прямой мощности. Время нанесения было постоянным и составляло 10 мин. Пленки наносились до толщины 200 – 700 нм в зависимости от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов.

В процессе нанесения температура подложки составляла от 100 °С (отсутствие нагрева) до 500 °С.

Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра Oxford ED-2000. Изображения поверхности пленок получены методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием атомного силового микроскопа NT-206. Распределение толщины нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь пленок оценивалась на тестовых конденсаторных структурах. Для этого на слой сегнетоэлектрика через маску методом ионно-лучевого распыления наносился верхний Ni электрод. Размер полученных конденсаторов составлял 0.8×0.8 мм. Емкость конденсаторов и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись

цифровым измерителем L, R, C E7-8 (частота 1.0 МГц), вольтфарадные характеристики получены с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частотах 10 кГц – 1.0 МГц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались по формуле

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (5.1)$$

где  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $S$  – площадь конденсатора  $S = 6.4 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>.

## 5.2 Влияние параметров процесса на скорость нанесения

Проведены исследования по влиянию параметров процесса на скорость нанесения слоев.

Геометрические параметры зоны распыления магнетрона RIF.036.001 при распылении SBT мишени толщиной 4.0 мм:

Минимальный радиус зоны эрозии мишени  $R_{min} = 4,5$  мм

Максимальный радиус зоны эрозии мишени  $R_{max} = 15$  мм

Радиус максимальной эрозии мишени  $R_{sred} = 10$  мм

Общая площадь зоны распыления составила  $6.432 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. При мощности разряда 75 Вт плотность мощности составляет  $1.16 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, а при мощности разряда 100 Вт плотность мощности составляет  $1.547 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>.

Пленки нанесены при следующих условиях: общий расход рабочих газов поддерживался постоянным и составлял 80 мл/мин. Содержание кислорода изменялось от 0 до 50 %. При этом давление в камере составляло 0.8 Па. Прямая мощность поддерживалась постоянной и составляла 75 Вт. Мощность отраженной волны зависела от содержания кислорода и составляла 4 – 11 Вт. Расстояние мишень – подложка составляло 42 мм. На рисунке 5.1 представлена зависимость скорости нанесения от содержания кислорода в смеси рабочих газов.

На рисунке 5.2 представлена зависимость скорости нанесения на ватт мощности от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов.

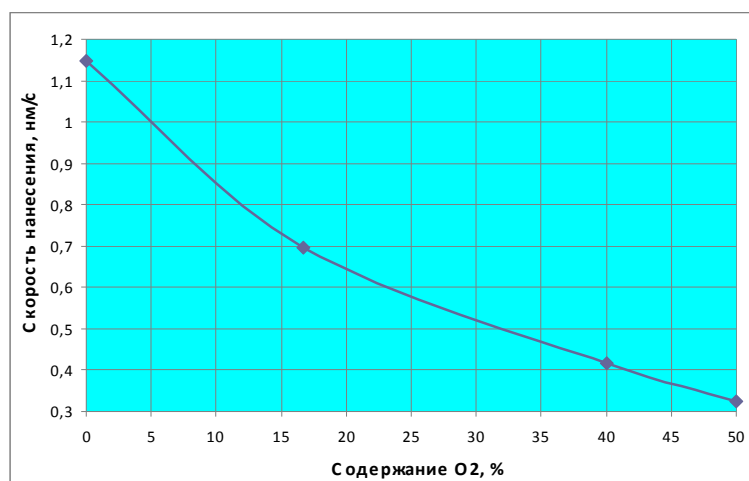


Рисунок 5.1 – Зависимость скорости нанесения от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Расстояние мишень – подложка 42 мм

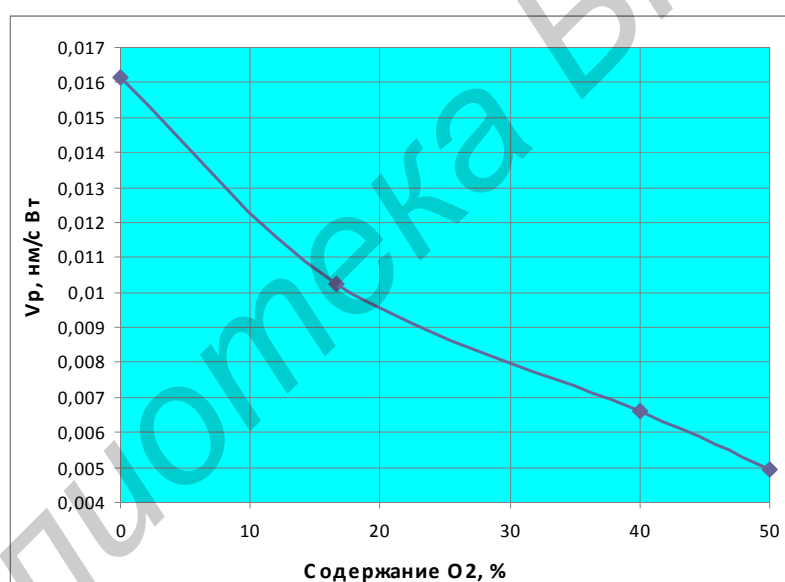


Рисунок 5.2 – Зависимость удельной скорости нанесения от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов (на ватт мощности).

Расстояние мишень – подложка 42 мм

Скорость нанесения практически линейно уменьшается при увеличении содержания кислорода в Ag/O<sub>2</sub> смеси газов. На рисунке 5.3 представлен измеренный профиль распределения толщины нанесенной пленки SBT. Пленка нанесена при следующих условиях: мощность прямой волны 75 Вт, отраженной – 11 Вт, поток Ag 80 мл/мин, поток O<sub>2</sub> – 9 мл/мин, время нанесения 10 мин, расстояние мишень – подложка 42 мм.

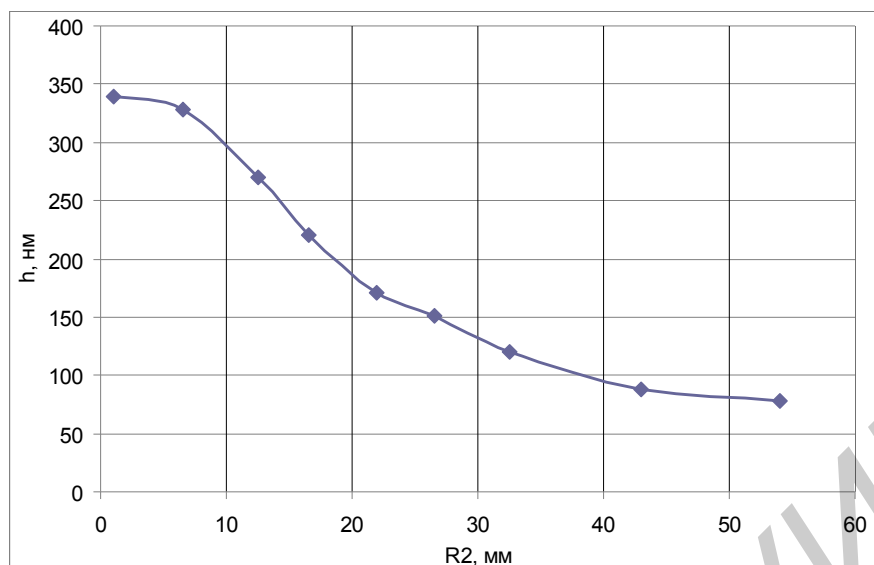


Рисунок 5.3 – Измеренный профиль распределения толщины нанесенной пленки SBT (Образец № 93)

На рисунках 5.4 – 5.5 представлены результаты моделирования профили распределения относительной скорости нанесения при расстоянии мишень – подложка 40, 42, 70 мм. Расчетная неравномерность нанесенных пленок на подложке  $\varnothing$  100 мм составляет 68 % при расстоянии мишень – подложка 40 мм, 66 % при расстоянии мишень – подложка 42 мм, и 36 % при расстоянии мишень – подложка 70 мм.

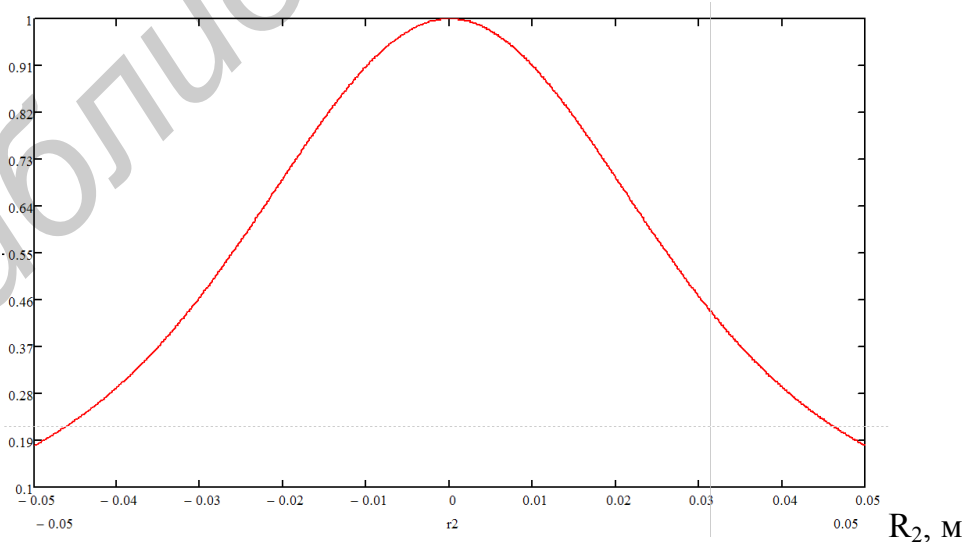


Рисунок 5.4 – Распределение относительной скорости нанесения. Расстояние мишень подложка 40 мм

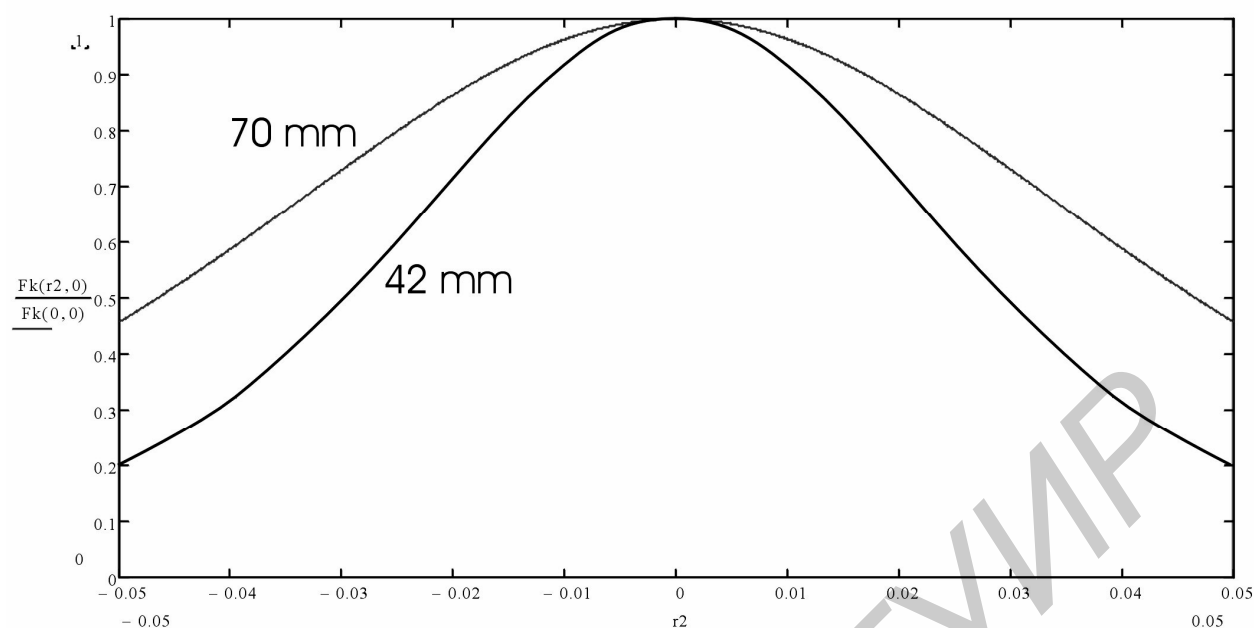


Рисунок 5.5 – Профили распределения относительной скорости нанесения при различном расстоянии мишень – подложка

При увеличении расстояния с 42 до 70 мм скорость нанесения на оси магнетрона падает в 2.58 раза.

### 5.3 Исследование изменения элементного состава нанесенных пленок

Методом рентгенофлуоресцентного анализа проведены исследования элементного состава исходной мишени. Требуемый стехиометрический состав пленки (мишени)  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . В таблице 5.1 и таблице 5.2 приведены процентные содержания элементов и их оксидов для стехиометрического состава и реального состава мишени. Реальная стехиометрия мишени  $\text{Sr}_{2.51}\text{Bi}_{1.12}\text{Ta}_{1.18}\text{O}_{9.17}$ . Как видно в исходной мишени наблюдается значительный недостаток Bi и Ta.

Проведены исследования влияния состава газовой среды на содержание элементов в нанесенной SBT пленке. Пленки наносились на Si и Si/Pt подложки. На рисунках 5.6 – 5.9 представлены зависимости элементного состава нанесенных пленок SBT от содержания кислорода в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов. Также получены зависимости элементного состава нанесенных пленок SBT от расстояния мишень – подложка.

Таблица 5.1 – Требуемый и реальный состав элементов в исходной мишени

Элементы	Стехиометрический состав, ат. %	Реальный состав мишени, ат. %
Sr	7.143	17.97
Bi	14.285	8.02
Ta	14.285	8.52
O	64.285	65.49

Таблица 5.2 – Требуемое и реальное содержание оксидов в исходной мишени

Элементы	Стехиометрический состав, ат. %	Реальный состав мишени, ат. %	Стехиометрический состав, масс. %	Реальный состав мишени, масс. %
SrO	14.285	25.247	10.244	13.13
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.715	29.851	46.067	27.79
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.0	44.905	43.688	59.08

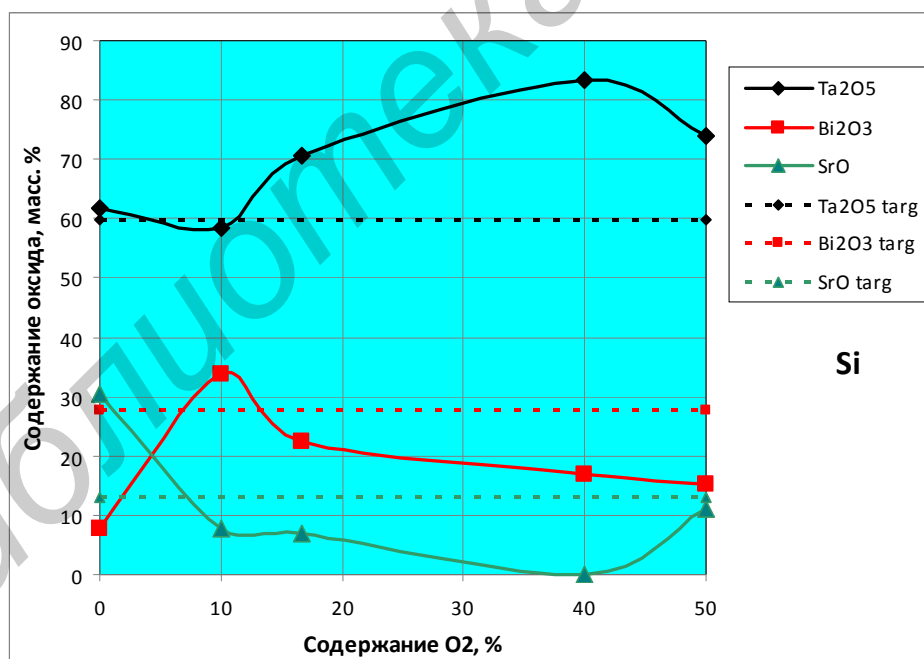


Рисунок 5.6 – Зависимость процентного массового содержания оксидов в нанесенной пленке от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Подложка Si

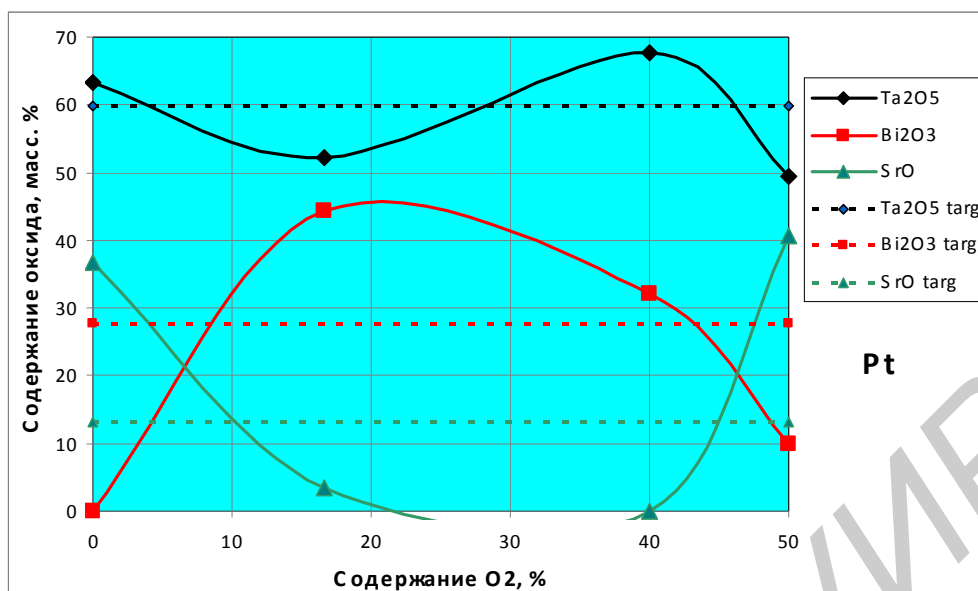


Рисунок 5.7 – Зависимость процентного массового содержания оксидов в нанесенной пленке от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Подложка Si/Pt

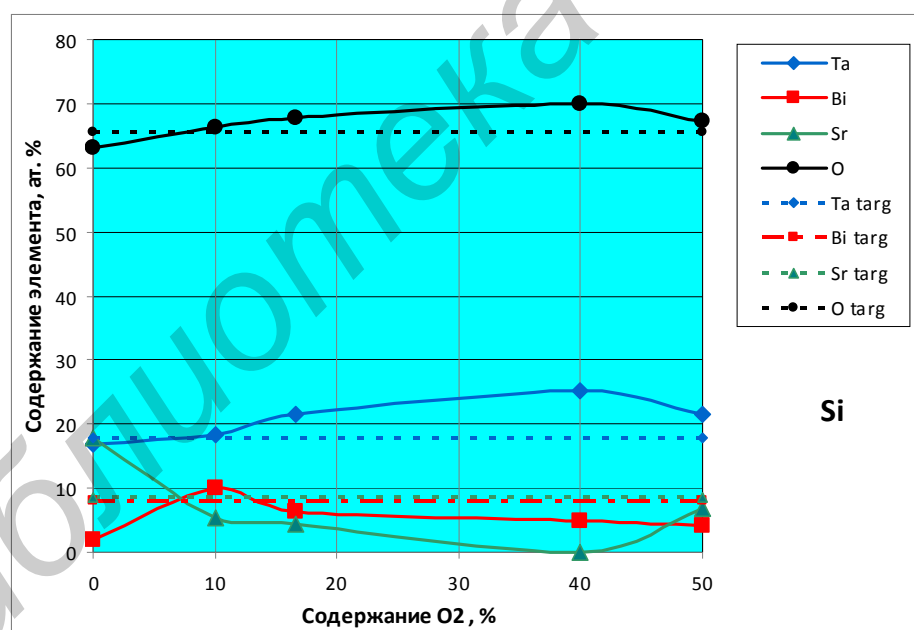


Рисунок 5.8 – Зависимость процентного содержания компонентов в нанесенной пленке от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Подложка Si

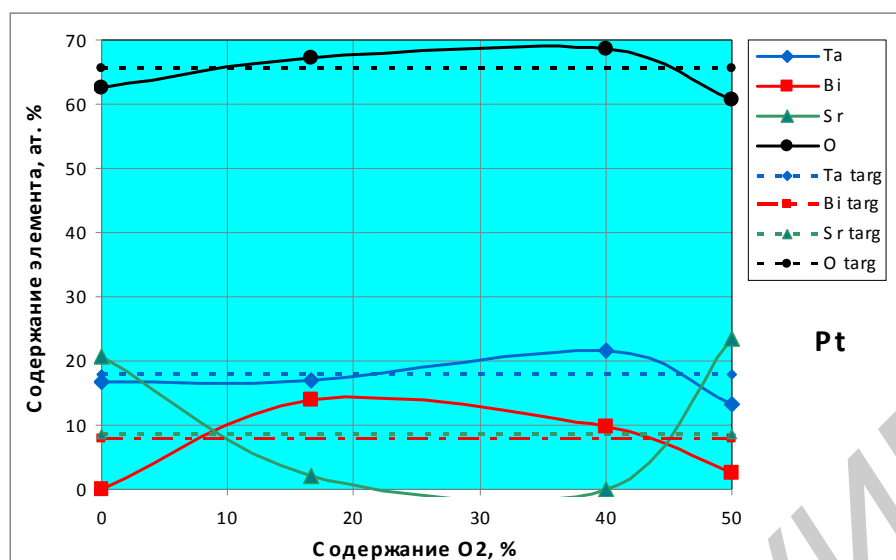


Рисунок 5.9 – Зависимость процентного содержания компонентов в нанесенной пленке от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Подложка Si/Pt

Проведены исследования повторяемости состава пленок SBT нанесенных при одинаковых параметрах осаждения с разгерметизацией камеры (рисунок 3.11). Пленки нанесены при следующих условиях: мощность прямой волны 75 Вт, отраженная мощность 4 Вт, поток Ar 80 мл/мин, поток O<sub>2</sub> 9 мл/мин, расстояние мишень подложка 42 мм, время нанесения 6 мин.

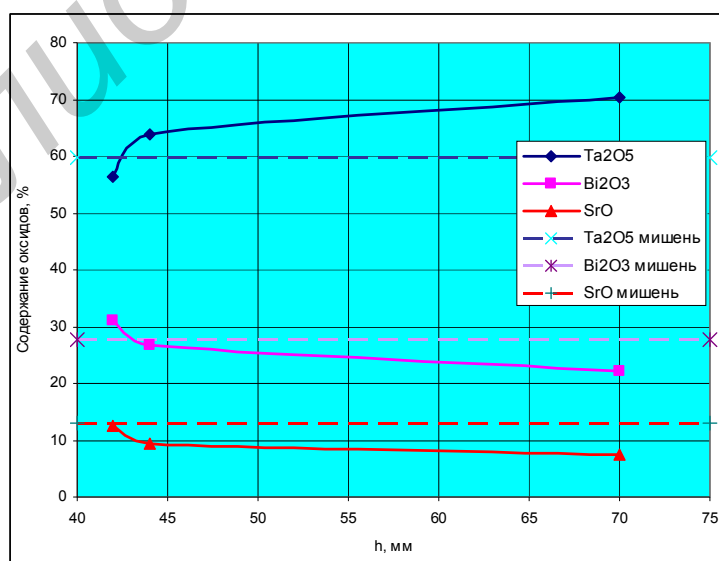
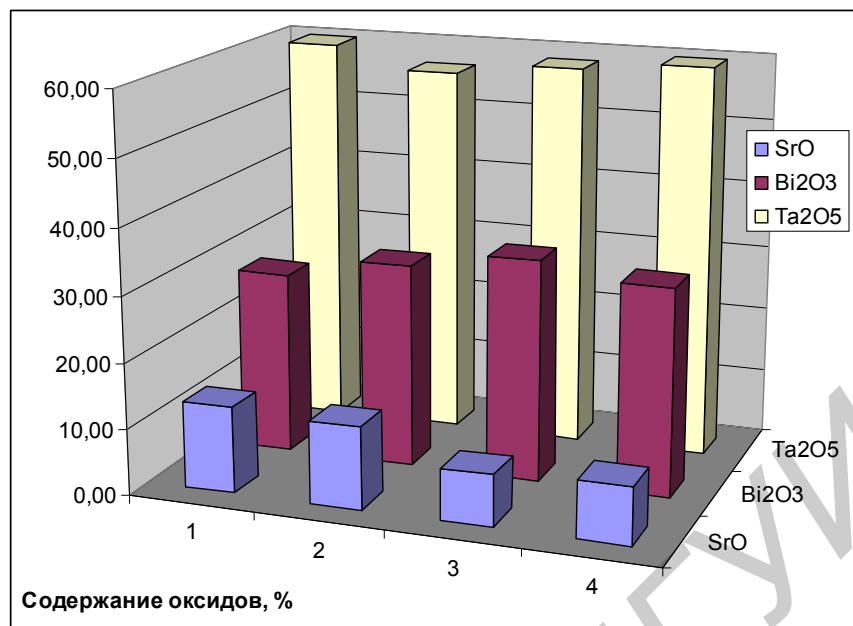


Рисунок 5.10 – Зависимость процентного массового содержания оксидов в нанесенной пленке от расстояния мишень – подложка





1 – SBT мишень, 2 – 4 – пленки SBT

Рисунок 5.11 – Массовое содержание оксидов в трех образцах (79 – 81), полученных при одинаковых условиях нанесения

#### Выводы:

1 Метод ВЧ магнетронного распыления позволяет переносить состав многокомпонентной мишени в пленку с довольно хорошим сохранением стехиометрического состава;

2 В нанесенной пленке содержание оксида тантала изменяется незначительно;

3 Отмечено уменьшение процентного содержания оксида стронция в нанесенной пленке относительно мишени;

4 Поведение оксида висмута не однозначно.

5 Содержание оксидов в исходной мишени значительно отличается от требуемого стехиометрического состава. Необходимо проведение дополнительных исследований по распылению мишеней с составом близким к стехиометрическому.

#### 5.4 Отжиг образцов

Как отмечено выше, для формирования структуры SBT пленки должны подвергаться отжигу. Проведены исследования влияния отжига на характеристики нанесенных SBT пленок.

#### 5.4.1 Отжиг при атмосферном давлении

Отжиг образцов производился при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па). Время отжига 30 мин. На рисунке 5.12 представлено изображение поверхности SBT пленки, полученное методом оптической микроскопии, после отжига при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па). Подвергнутые отжигу образцы имели мелкозернистую структуру (рисунок 5.13 – 5.14). Размер зерна составлял  $1.5 - 2.5$  мкм при высоте до 30 нм.

На некоторых участках образца при отжиге произошло частичное отслаивание нанесенной структуры от подложки (см. рисунок 5.15 – 5.16). Однозначно не установлено, происходит ли отслаивание SBT пленки от слоя Pt, или пленки SBT с платиной от Si подложки.



Рисунок 5.12 – Изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2} = 10^5$  Па), полученное методом оптической микроскопии (образец № 78)

35.3um x 28.2um  
A = 126.0 nm  
Ra = 7.4 nm; Rq = 10.2 nm

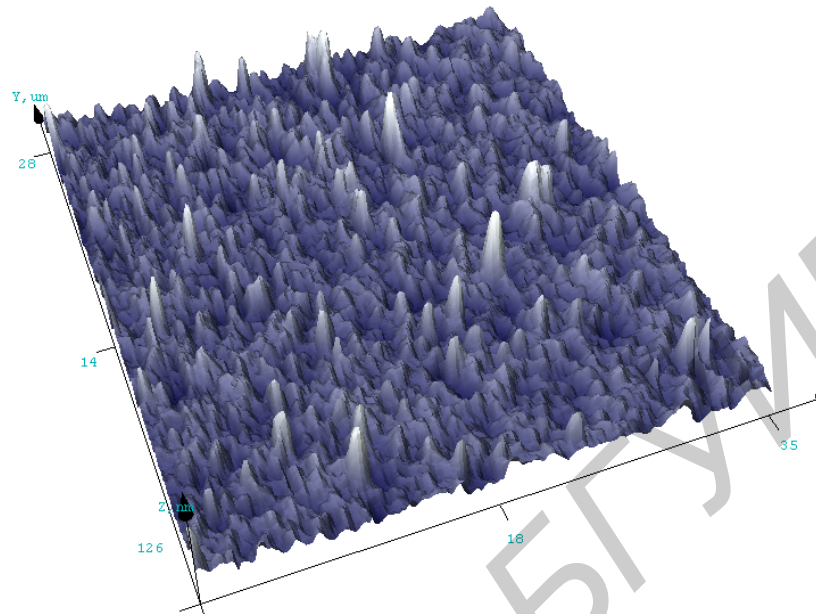


Рисунок 5.13 – AFM изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800° С в атмосфере O<sub>2</sub> ( $p_{O_2} = 10^5$  Па), полученное методом оптической микроскопии (образец № 78)

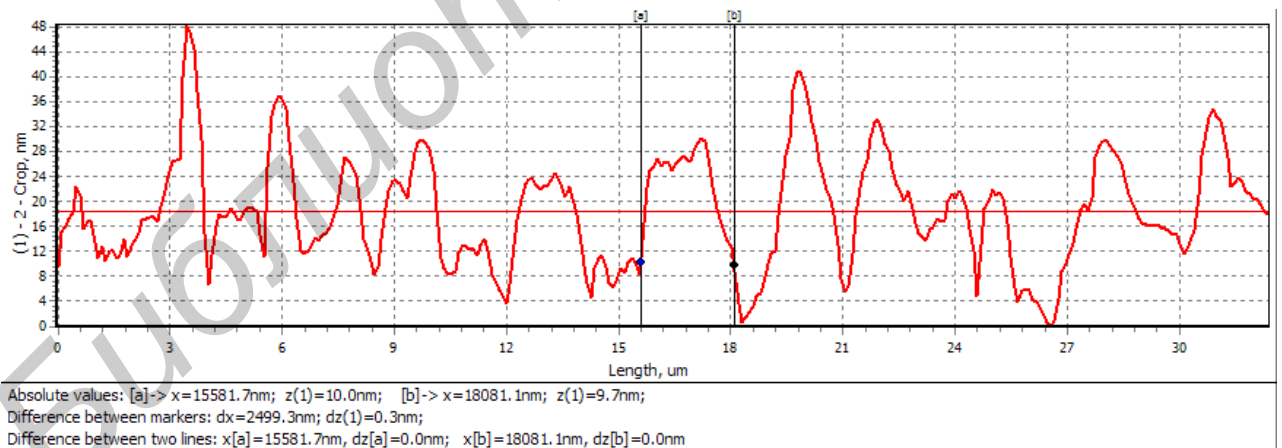


Рисунок 5.14 – Профиль поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800° С в атмосфере O<sub>2</sub> ( $p_{O_2} = 10^5$  Па), полученное методом оптической микроскопии (образец № 78)

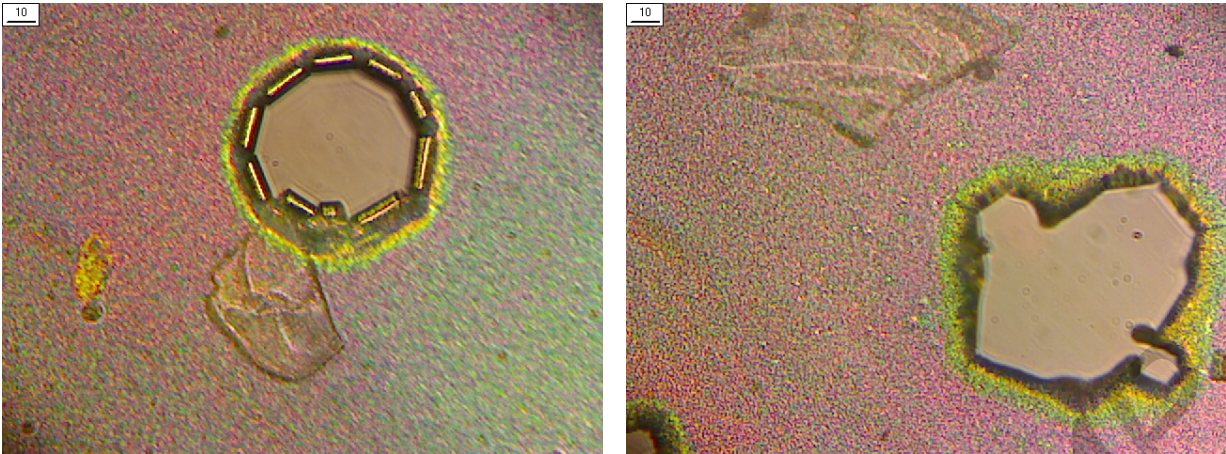


Рисунок 5.15 – Отслаивание нанесенной структуры после отжига при температуре 800° С в атмосфере  $O_2$  ( $p_{O_2} = 10^5$  Па) (образец № 78)

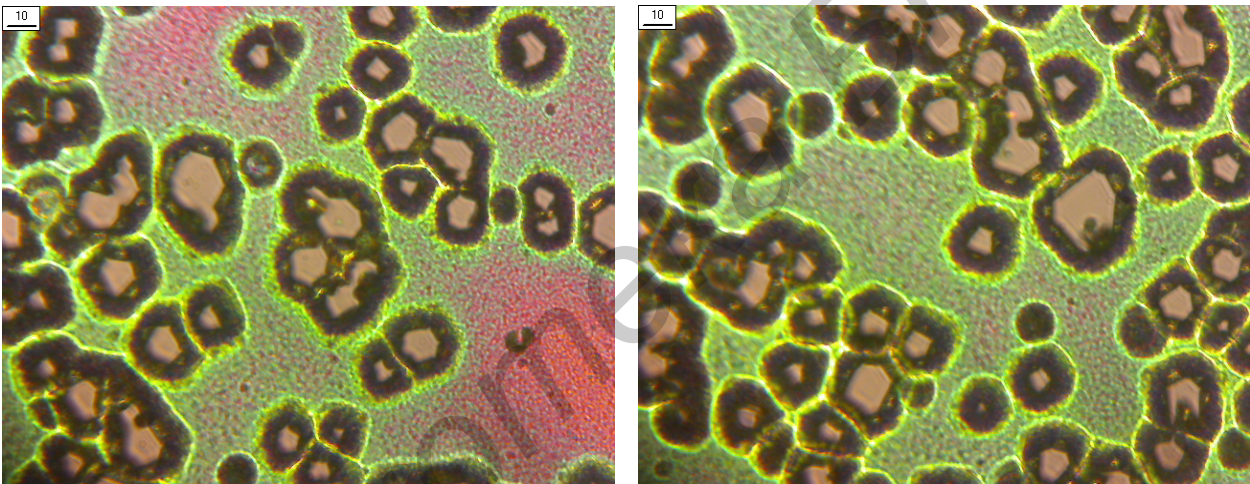


Рисунок 5.16 – Отслаивание нанесенной структуры после отжига при температуре 750° С в атмосфере  $O_2$  ( $p_{O_2} = 10^5$  Па) (образец № 107)

#### **5.4.2 Отжиг при пониженном давлении**

Проведены исследования по влиянию отжига при пониженном давлении на свойства нанесенных SBT слоев. Нанесенные SBT пленки отжигались при температуре 700 – 800 °С в атмосфере  $O_2$  при давлении 0.08 – 0.2 Па. Для отжига при пониженном давлении вакуумная установка откачивалась до остаточного давления  $2 \times 10^{-3}$  Па. В камеру подавался кислород до давления 0.15 – 0.2 Па. Время выдержки при температуре отжига составляло 20 мин. На рисунке 5.17 представлено оптическое изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800 °С в атмосфере  $O_2$  ( $p_{O_2} = 0.15$  Па). На рисунке 5.18

представлено оптическое изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800 °С в атмосфере O<sub>2</sub> ( $p_{o_2} = 0.15$  Па).

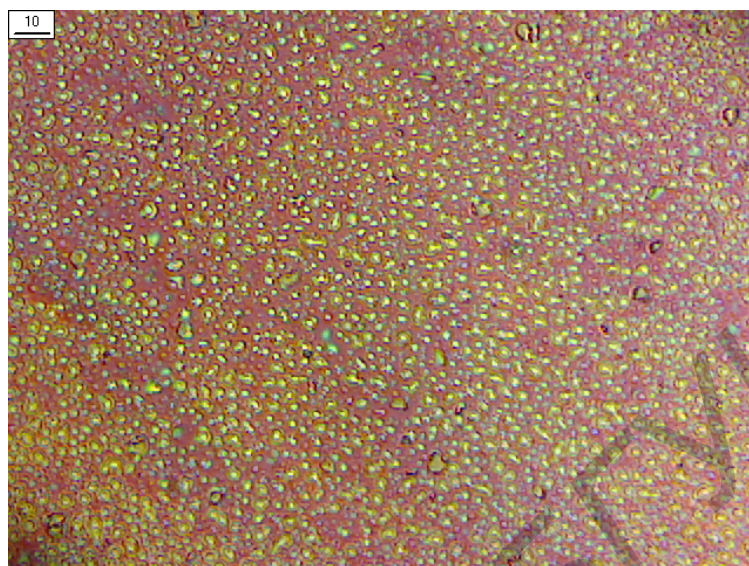


Рисунок 5.17 – Изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800 °С в атмосфере O<sub>2</sub> ( $p_{o_2} = 0.15$  Па), полученное методом оптической микроскопии (образец № 77)

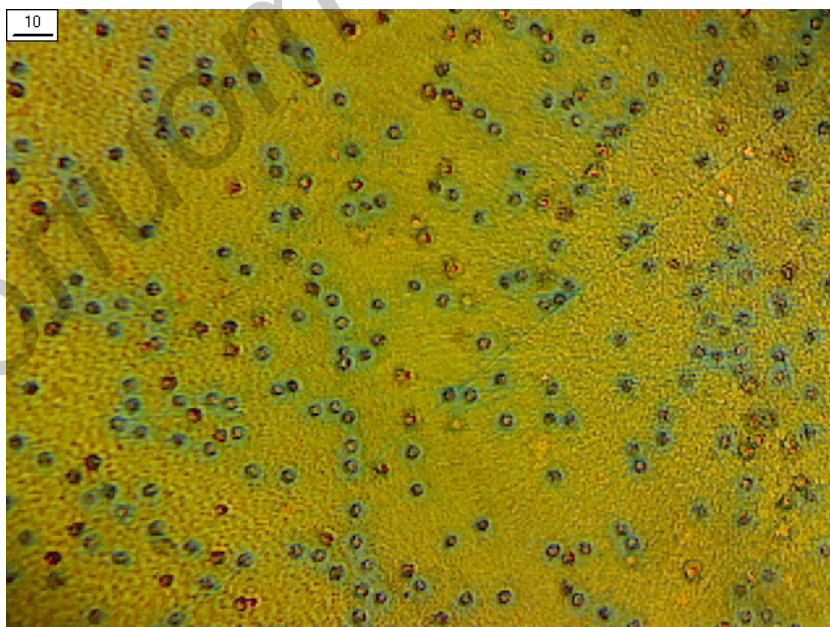


Рисунок 5.18 – Изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 750 °С в атмосфере O<sub>2</sub> ( $p_{o_2} = 0.08$  Па), полученное методом оптической микроскопии (образец № 95)

Пленки имели более крупнозернистую структуру, по сравнению с образцами, отожженными при атмосферном давлении  $O_2$  (рисунок 5.19 – 5.20). Высота пиков достигала 400 нм. При пониженном давлении кислорода отмечено появление на поверхности пленки микропор. Глубина пор примерно составляла толщину нанесенной пленки. Появление пор, по-видимому, связано с частичным восстановлением оксидов в процессе отжига при пониженном давлении кислорода. Это подтверждается наличием электрической проводимости SBT пленки после отжига при пониженном давлении.

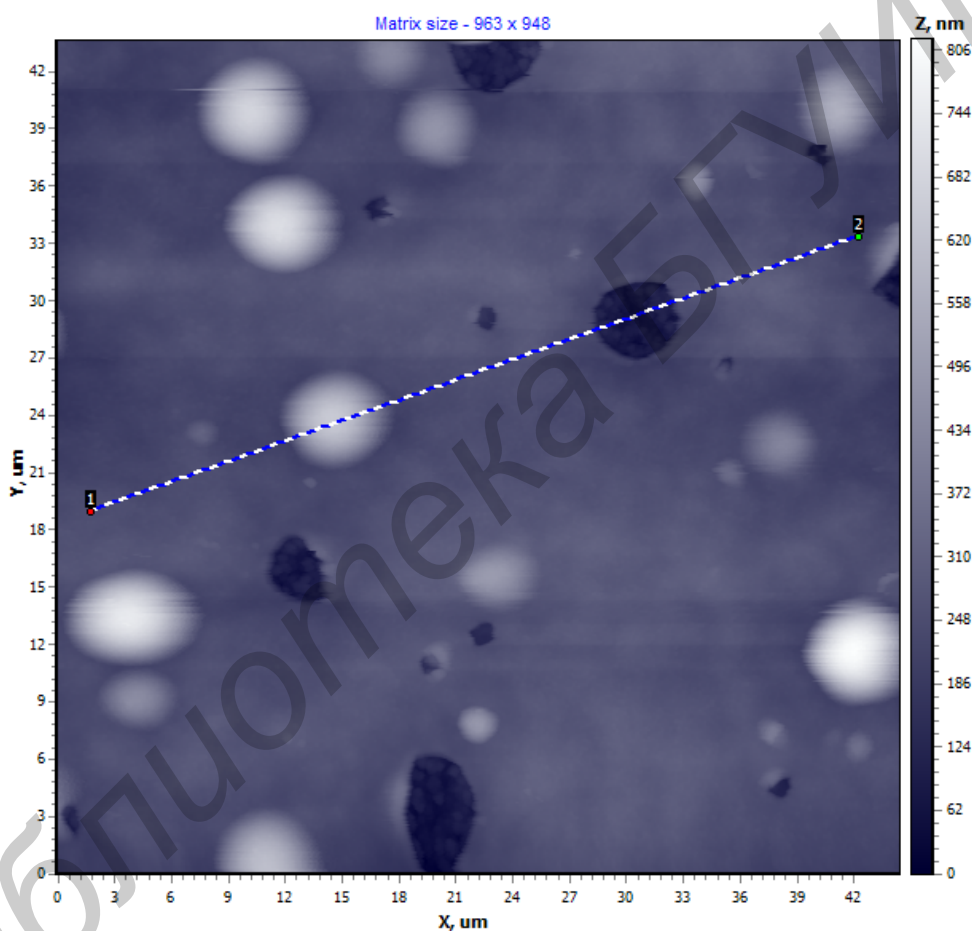


Рисунок 5.19 – AFM изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800 °С в атмосфере  $O_2$  ( $p_{O_2} = 0.15$  Па), полученное методом оптической микроскопии (образец № 77)

44.4um x 43.7um  
 $\lambda = 818.2 \text{ nm}$   
 $Ra = 49.4 \text{ nm}$ ;  $Rq = 87.1 \text{ nm}$

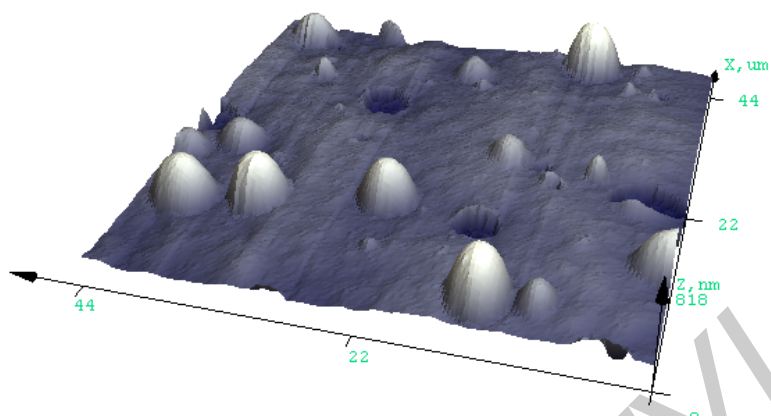


Рисунок 5.20 – AFM изображение поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800 °С в атмосфере  $O_2$  ( $p_{O_2} = 0.15 \text{ Па}$ ), полученное методом оптической микроскопии (образец № 77)

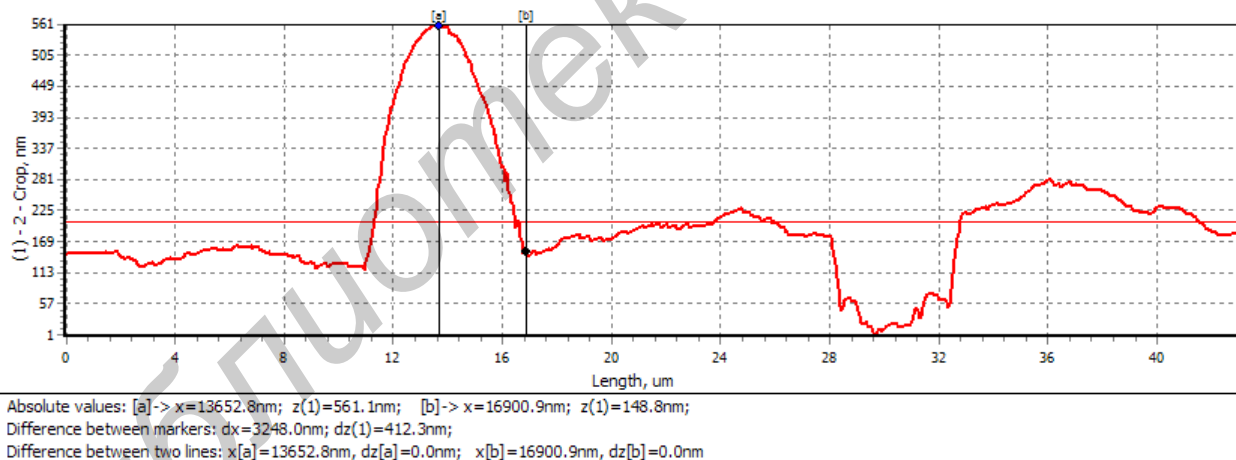


Рисунок 5.21 – Профиль поверхности пленки SBT после отжига при температуре 800°C в атмосфере  $O_2$  ( $p_{O_2} = 0.15 \text{ Па}$ ), полученное методом оптической микроскопии (образец № 77)

### Выводы

1 При отжиге образцов при атмосферном давлении происходит частичное отслаивание пленки. Однозначно не установлено, происходит ли отслаивание SBT пленки от слоя Pt, или пленки SBT с платиной от Si подложки.

2 Для увеличения адгезии Pt пленки к подложке в дальнейшем рекомендуется использовать в качестве нижнего электрода структуры Pt/Ti//SiO<sub>2</sub>/Si;

3 Для увеличения адгезии SBT пленки рекомендуется в дальнейшем нанесение пленки при повышенных температурах подложки (300 – 500 °C);

4 В процессе нанесения может происходить к восстановлению оксида висмута и испарению висмута. Поэтому необходимо провести дополнительные эксперименты по влиянию температуры подложки на элементный состав нанесенных пленок;

5. Отжиг в вакууме приводит, по-видимому, к восстановлению оксидов, поэтому он не применим для формирования структуры перовскита в SBT пленке.

### **5.5 Исследование характеристик конденсаторных структур на основе пленок SBT**

Проведены исследования диэлектрических свойств нанесенных пленок SBT **без отжига**. В таблице 5.3 представлено распределение по подложке емкости и тангенса угла диэлектрических потерь сформированных конденсаторов. Данные получены на частоте 1 МГц. Ось магнетрона (максимум скорости нанесения) находится между двумя группами конденсаторов выше первого ряда. Толщина нанесенной пленки SBT составляла 250 нм. Значение диэлектрической проницаемости составило  $\varepsilon = 22$  при тангенсе угла диэлектрических потерь  $tg\varphi$  порядка 0.007 – 0.02. Получены зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь сформированных конденсаторных структур от частоты (рисунок 5.22 – 5.23). При увеличении частоты отмечено снижение емкости и увеличение  $tg\varphi$  конденсаторных структур. На рисунке 5.24 – 5.25 представлены вольт-фарадные характеристики нанесенных пленок SBT. Как видно из графика пленки SBT наблюдается незначительное изменение емкости при подаче смещения и практически полное отсутствие гистерезиса. Это свидетельствует о низком значении поляризации в нанесенных пленках из-за отсутствия структуры пленки.

Сформированные конденсаторные структуры на отожженных пленках SBT (при атмосферном давлении и пониженном давлении) все имели пробои диэлектрика.



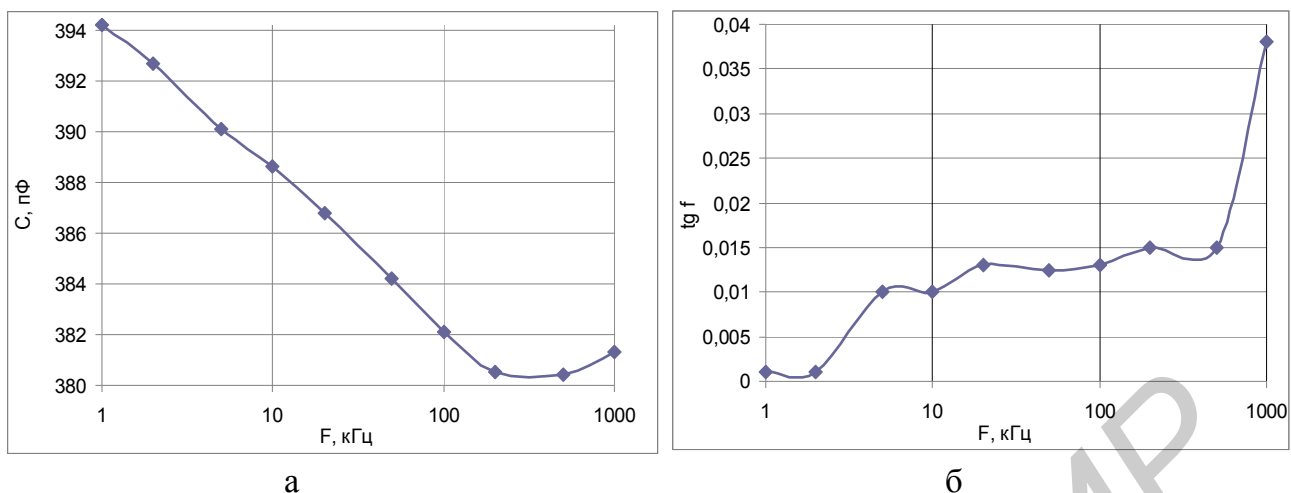


Рисунок 5.22 – Зависимость емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) сформированных конденсаторных структур от частоты (Образец № 108)

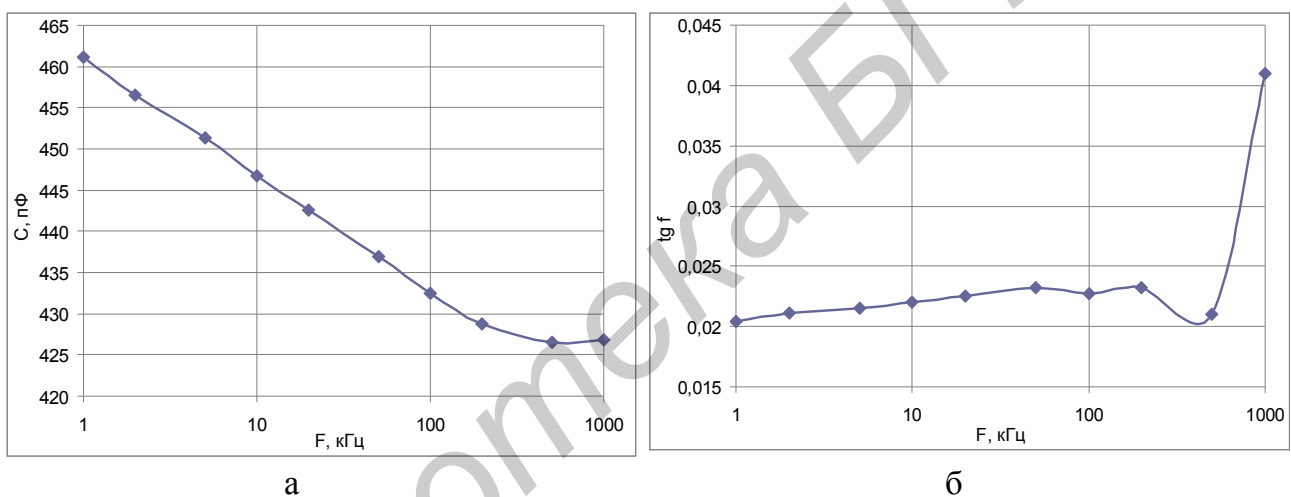


Рисунок 5.23 – Зависимость емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) сформированных конденсаторных структур от частоты (Образец № 108)

Таблица 5.3 – Распределение по подложке емкости и тангенса угла диэлектрических потерь сформированных конденсаторов (верхнее значение емкость, пФ, нижнее значение  $tg\varphi$ )

484		447		528			
0,0199		0,022		0,3987			
492	464	484	615		582	555	
0,0157	0,0291	0,031	0,3671		0,5177	0,5075	
492		703				990	
0,0115		0,584				0,4987	
	544	663				796	493
	0,445	0,361				0,4916	0,0255
510		771	2300				
0,007		0,497	0,1357				
516	517	757	2400				
0,0083	0,0124	0,371	0,0595				
483	521		2400				
0,0077	0,0119		0,0621				
540		573	2300				
0,0069		0,0111	0,2305				

			584		563		
			0,739		0,1875		
				526		578	
				0,1754		0,0317	
		531	491		547		
		0,9129	0,0324		0,3131		
			471				
			0,0247				
	439				493		
	0,048				0,0185		
447	444	418	455	470			518
0,0323	0,0257	0,0227	0,0191	0,014			0,0084
452	422	435				514	523
0,0315	0,0143	0,0174				0,0082	0,007
						530	549
						0,0065	0,007

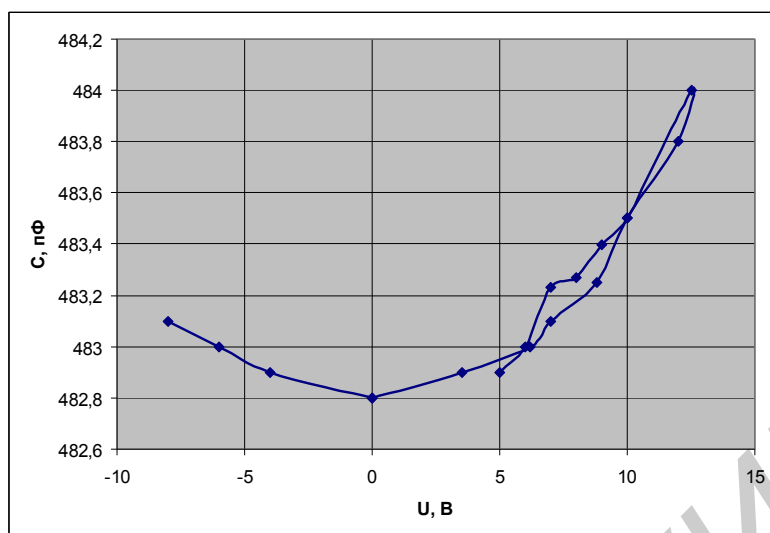


Рисунок 5.24 – Вольтфарадная характеристика конденсаторной структуры (Образец № 96)

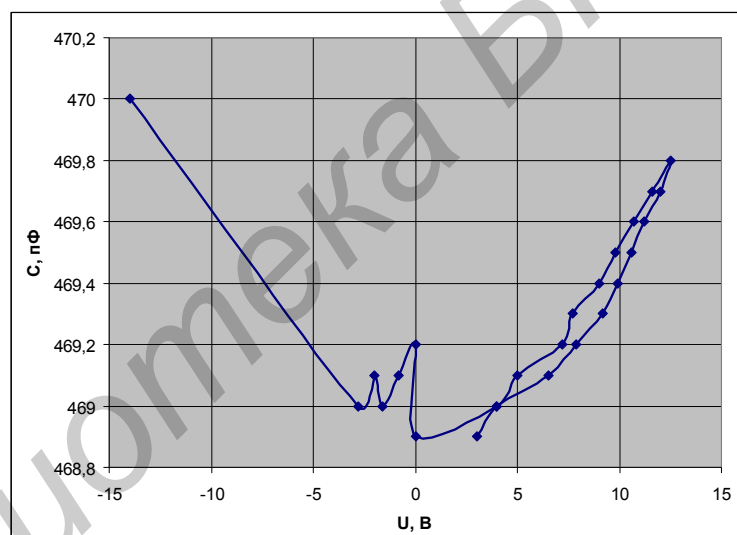


Рисунок 5.25 – Вольтфарадная характеристика конденсаторной структуры (образец № 96)

### Выводы

1 Не получены конденсаторные структуры на основе пленок SBT после отжига образцов. Это связано с отслаиванием и появлением пор в результате отжига структур SBT/Pt/Si при атмосферном давлении и восстановлением оксидов при отжиге в вакууме и как следствием пробоем конденсаторов;

2 Анализ вольтфарадных характеристик конденсаторных структур на основе SBT без отжига показывает, что в нанесенных пленках отсутствуют сегнетоэлектрические свойства. Это связано с отсутствием структуры слоеного перовскита в пленках.

3 Отсутствие структуры слоеного перовскита скорее всего связано со значительным отклонением стехиометрического состава исходной мишени от требуемого состава и как следствие нанесенных пленок, и отсутствием структурирующего отжига.

Библиотека БГУИР

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**В результате выполнения работы на основе анализа литературных данных сделаны следующие выводы:**

1 Единственной сегнетоэлектрической фазой в пределах системы SBT является структура перовскита в которой присутствуют промежуточные слои оксида висмута (слоеный перовскит).

2 При отклонении в стехиометрическом составе формируется структуры пироклора или флюорита, которые не обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Фаза пироклора обнаружена при недостатке Bi, а фаза флюорита при избытке Bi.

3 Метод ВЧ магнетронного распыления позволяет распылять диэлектрические многокомпонентные мишени с хорошим сохранением стехиометрического состава;

4 В нанесенных пленках при распылении многокомпонентных материалов отмечается недостаток легко испаряемых материалов. В случае распыления SBT составов чаще всего отмечается недостаток висмута и в некоторых случаях недостаток стронция;

5 В основном все исходные мишени изготавливаются с избытком оксида висмута и стронция;

6 Для компенсации недостатка кислорода в нанесенных пленках необходимо производить распыление в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов;

7 Температура подложки в процессе нанесения находится в пределах от комнатной до 570 °С. Чаще всего в диапазоне 300 – 500 °С. Более высокие температуры не используются из-за восстановления оксида висмута в вакууме и последующего испарения висмута;

8 Для формирования структуры слоеного перовскита используется последующий отжиг пленок при температуре 650 – 850 °С в атмосфере O<sub>2</sub>. Время отжига до 60 мин;

9 Нанесение пленок SBT осуществляется на структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt. Толщина слоя Ti порядка 15 нм, толщина слоя Pt порядка 100 нм;

10 Структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt перед нанесением пленки SBT подвергаются отжигу для структурирования Pt.

**На основе экспериментальных данных сделаны следующие выводы:**

1 Метод ВЧ магнетронного распыления позволяет переносить состав многокомпонентной мишени в пленку с довольно хорошим сохранением стехиометрического состава;

2 В нанесенной пленке содержание оксида тантала изменяется незначительно;

3 Отмечено уменьшение процентного содержания оксида стронция в нанесенной пленке относительно мишени;

4 Поведение оксида висмута не однозначно.

5 Содержание оксидов в исходной мишени значительно отличается от требуемого стехиометрического состава. Необходимо проведение дополнительных исследований по распылению мишеней с составом близким к стехиометрическому.

6 При отжиге образцов при атмосферном давлении происходит частичное отслаивание пленки. Однозначно не установлено, происходит ли отслаивание SBT пленки от слоя Pt, или пленки SBT с платиной от Si подложки.

7 Для увеличения адгезии Pt пленки к подложке в дальнейшем рекомендуется использовать в качестве нижнего электрода структуры Pt/Ti//SiO<sub>2</sub>/Si;

8 Для увеличения адгезии SBT пленки рекомендуется в дальнейшем нанесение пленки при повышенных температурах подложки (300 – 500 °C);

9 В процессе нанесения может приводить к восстановлению оксида висмута и испарению висмута. Поэтому необходимо провести эксперименты по влиянию температуры подложки на элементный состав нанесенных пленок;

10 Отжиг в вакууме приводит, по-видимому, к восстановлению оксидов, поэтому он не применим для формирования структуры перовскита в SBT пленке.

11 Не получены конденсаторные структуры на основе пленок SBT после отжига образцов. Это связано с отслаиванием и появлением пор в результате отжига структур SBT/Pt/Si при атмосферном давлении и восстановлением оксидов при отжиге в вакууме, что приводит к пробое конденсаторных структур;

12 Анализ вольтфарадных характеристик конденсаторных структур на основе SBT без отжига показывает, что в нанесенных пленках отсутствуют сегнетоэлектрические свойства. Это связано с отсутствием структуры слоеного перовскита в пленках.

13 Отсутствие структуры слоеного перовскита связано со значительным отклонением стехиометрического состава исходной мишени от требуемого состава и как следствие нанесенных пленок, и отсутствием структурирующего отжига.

**На основе полученных результатов сделаны следующие рекомендации по дальнейшему проведению исследований:**

1 Необходимо отработать режимы формирования структур нижнего контакта Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (толщины слоев, режимы отжига структуры для формирования “структурированной платины”) (ОАО “Интеграл”);

2 В качестве материала сегнетоэлектрика использовать составы Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (ЦТС), которые имеют более широкие области формирования сегнетоэлектрической фазы при изменении элементного состава, и более легко синтезируются в виде объемного материала;

3 Отработать режимы формирования сегнетоэлектрических мишеней заданного состава и изготовить несколько мишеней с различным содержанием элементов;

4 Провести комплекс исследований по исследованию изменения стехиометрического состава нанесенной пленки относительно состава мишени и произвести корректировку состава мишени согласно полученным результатам;

5 Доработать вакуумную установку системой нагрева подложек для нанесения сегнетоэлектрических составов на нагретые подложки и исследовать влияние температуры подложки на состав нанесенных пленок;

6 Отработать режимы отжига в атмосфере кислорода нанесенных сегнетоэлектрических пленок (ОАО “Интеграл”);

7 Отработать методики анализа элементного анализа пленок с целью **однозначного** определения концентрации элементов (ОАО “Интеграл”).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Fujimura, N., D.T. Thomas, S.K. Streiffer, A.I. Kingon // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – №37. – P. 5185.
- 2 Rodriguez M.A. [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 1997. – №14. – P. 201.
- 3 Osaka T. [et al.] // Jpn J. Appl. Phys. – 1998. – №37. – P. 597.
- 4 Lee J.S. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1999. – №74. – P. 2690.
- 5 Hartman A.J. [et al.] // Journal of the Korean Physical Society. – 1998. – S1329. – P. 132.
- 6 Koiwa I. [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. – №35. – 4946.
- 7 Zhang Z.G. [et al.] // J. Appl. Phys. – 1999. – № 85. – P. 1746.
- 8 / M.A. Rodriguez [et al.] // J. Mater. Res. – 1996. – №11(9). – P. 2282.
- 9 Gutleben, C. D. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1996. – Vol. 433, p. 109
10. Bachhofer H., PhD thesis, Infineon Technologies and University of Aachen and University of Regensburg, – 2001.
- 11 Lee, Nam-Hee. Ferroelectric Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films for Non-Volatile Memories / Nam-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Jong-Kook Lee, Woo-Yang Jang // Korean J. Crystallography. – 2000. – Vol. 11, № 2. – P. 95–101.
- 12 The effect of the substrate temperatures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layers on the ferroelectric properties of SBT (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) thin films deposited by an R.F. magnetron sputtering method / Ji-Eon Yoon [et al.] // Journal of Ceramic Processing Research. – 2008. – Vol. 9, №. 6. – P. 643-645.
- 13 Influence of oxygen partial pressure on magnetron sputtered Sr<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.3</sub>Bi<sub>2.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9+x</sub> ferroelectric thin films / Li Yibin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 457. – P. 549-554.
- 14 Nd-substituted SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering / Li Yibin [et al.] // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515, № 23. – P. 8371-8375.
- 15 Crystallization behavior of Nd-doped SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films prepared by magnetron sputtering / Yibin Li, Sam Zhang, Weidong Fei, Huili Wang // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516, № 16. – P. 5252–5257.
- 16 Non-Volatile characteristics of SBT Capacitors manufactured by RF Magnetron Sputtering / Choon-Nam Cho [et al.]
- 17 Parametric study of sputtered Sr-deficient SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films / Sam Zhang [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2006. – Vol. 24, № 6. – P. 1992–1998.



18 The low temperature processing for removal of metallic bismuth in ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films / Jae-Sun Kim [et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 140, № 1–2. – P. 150–155.

19 Interfacial conditions and electrical properties of the  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{ZrO}_2/\text{Si}$  (MFIS) structure according to the heat treatment of the  $\text{ZrO}_2$  buffer layer / Chul-Ho Park [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 249, № 1–4. – P. 16–22.

20 Effect of annealing temperature on the structural and electrical properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films for memory-based applications / G. Jha [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 400, № 1–2. – P. 33–37.

21 Tsai, M.S. The effect of oxygen-to-argon ratio on the electrical and reliability characteristics of sputtered  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{9+x}$  thin films / M.S. Tsai, T.Y. Tseng // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 372, № 1–2. – P. 190–199.