

УДК: 537.226

## **КОМПЛЕКСНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК**

**Е.Ф. Певцов, А.С. Сизов, М.И. Малето, А.П. Свотина**  
**Московский государственный институт радиотехники, электроники**  
**и автоматики (технический университет) г. Москва, Россия**

*Разработан макет экспериментального измерительного комплекса для исследований тонких сегнетоэлектрических (СЭ) пленок и устройств на их основе. Предложены методики комплексных измерений электрофизических характеристик слоистых структур с СЭ. В диапазоне температур от 20...200°C получены данные по характеристикам переключения поляризации, вольт-фарадным и вольт-амперным характеристикам и пирозлектрическим свойствам. Показано, что комплексные измерения позволяют оптимизировать технологические процессы формирования СЭ структур с заданными свойствами. На основании полученных данных проведены количественные оценки параметров физических моделей, описывающих процессы поляризации СЭ, в частности, диэлектрических характеристик, пирозлектрического гистерезиса, проводимости, а также влияния дефектов и поверхностных энергетических барьеров в пограничных слоях возле металлических электродов.*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Улучшение характеристик современных приборов микро- и нанoeлектроники и расширение их функциональных возможностей сегодня основывается на применении в этих устройствах новых материалов. Примером перспективных исследований в этой области служат работы по созданию структур на основе сегнетоэлектрических (СЭ) тонких пленок, которые применяются в микросхемах энергонезависимой памяти, в тепловых многоэлементных приемниках инфракрасного излучения в фокальной плоскости, и в сверхвысокочастотных схемах [1].

В данной работе обсуждаются некоторые методики комплексных исследований электрофизических свойств структур на основе тонких СЭ пленок и обобщаются полученные результаты для структур на основе тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) сополимеров винилиденфторида (ВДФ), а также органических полициклических полимеров (ТАДФ) с пирозлектрическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16557, 01-02-16607) и Министерства образования РФ (проект №208.03/0303062).

### **2. АППАРАТУРА**

Для исследований электрофизических свойств СЭ-пленок разработан комплекс измерительного оборудования, обеспечивающий проведение измерений в диапазоне температур от 10 до 200°C. Нормированные метрологические характеристики

комплекса обеспечиваются в результате применения стандартных измерительных средств, соединенных с компьютером с помощью известного приборного бит-параллельного и байт-последовательного интерфейса обмена данными (GPIB, программные модули LabView), а также плат расширения шины ISA, содержащих схемы АЦП и ЦАП.

Комплекс, в частности, позволяет:

- определять значение пирозлектрического коэффициента методом низкочастотной температурной волны (период модуляции температуры задается в пределах от 0,1 до 50 с, амплитуда 1...5°C, предел чувствительности по току  $10^{-12}$  А, относительная погрешность измерений пирозлектрического коэффициента не более 20%);

- регистрировать сегнетоэлектрический гистерезис с выделением заряда переключения поляризации вычитанием заряда дифференциальной емкости «пустого» несегнетоэлектрического конденсатора (диапазон напряжений -200...+200 В, частота развертки 0,01...10 кГц, эталонная емкость 10...100 нФ, погрешность измерений поляризации не более 10%);

- определять значение остаточной поляризации по токам переключения при воздействии на образец последовательности из двух пар разнополярных импульсов электрического напряжения (диапазон напряжений переключения -15...+15 В, время нарастания импульса не более 0,1 мкс, максимальная частота 500 кГц, погрешность измерения поляризации не более 30%);

- измерять диэлектрические характеристики пленок при произвольно программируемой форме развертки приложенного к образцу напряжения

(диапазон напряжения развертки до 200 В, тестовый сигнал с амплитудой 100 мВ на частотах 0.1, 1, 10 и 1000 кГц, погрешность измерения емкости и тангенса диэлектрических потерь не более 0,1%);

-измерять в том же диапазоне напряжений статические токи утечки (чувствительность по току  $10^{-14}$  А, погрешность измерения не более 20%).

### 3. ИССЛЕДУЕМЫЕ СТРУКТУРЫ

Методики измерений характеристик СЭ пленок апробированы при исследованиях свойств образцов пленок, предназначенных для многоэлементных пироэлектрических приемников излучения и для устройств сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти.

Образцы многослойных структур на основе пленок ЦТС представляли собой структуры типа: кремниевая подложка -  $\text{SiO}_2$  (0.5 мкм)-Ti (0.01 мкм)-Pt (0.1 мкм)-ЦТС (0.52/0.48)-Pt (0.1 мкм).

Образцы изготавливались химическим осаждением из смеси растворов при варьировании избыточного количества свинца в исходных компонентах от 0 до 50% и при температурах последующей термической обработки от 500 до 750°C. Толщина пленки ЦТС определялась количеством циклов нанесения раствора с последующей сушкой и достигала значений 0.2...0.3 мкм (5...6 циклов). Типичные размеры электродов составляли  $100 \times 100$  мкм.

Для получения структур на основе ТАДФ была применена технология вакуумного напыления. Напыление производилось при давлении 0.1 Па термическим испарением порошка ТАДФ на неподвижную подложку, находящуюся на расстоянии 250 мм от испарителя.

Растворы ПВДФ для последующего нанесения центрифугированием получали растворением навески исходного материала в метилэтилкетоне. Для нанесения пленки толщиной 1,5 мкм бралась концентрация 15 вес. %.

Пленки ПВДФ и ПВДФ с трифторэтиленом (ПВЛФ/ТФЭ) наносились методом центрифугирования. Чтобы избежать быстрого высыхания пленки во время вращения, нанесение проводилось в парах метилэтилкетона. Для кристаллизации образцы помещали в холодный сушильный шкаф, и его температуру поднимали до 180°C, что несколько выше температуры плавления ПВДФ. Затем температуру медленно снижали до 130°C и выдерживали пластины при этой температуре около 2ч. Эти режимы были специально оптимизированы для получения пленок мелкокристаллической структуры с относительно гладкой поверхностью.

## 4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 4.1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Одним из перспективных направлений применения СЭ тонких пленок в микроэлектронике является разработка микросхем ПЗУ большого объема [1]. Из-за высокой электропроводности и химической стабильности наиболее подходящим материалом для формирования электродов в этих структурах служит платина. Надёжность устройства, основанного на структуре типа Pt/СЭ/Pt, напрямую связана с существованием переходных слоев с дефектами.

Структуру СЭ с электродами можно представить в виде последовательной цепи, состоящей из собственно СЭ емкости и двух последовательных емкостей верхнего и нижнего переходного слоя на границах диэлектрик-металл. Для данной модели (переходные слои металл-диэлектрик с барьером Шоттки) справедливо соотношение [2]:

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2V}{q\epsilon\epsilon_0 N_{sc} S}, \quad (1)$$

где  $S$  - площадь поверхности электрода;  $N_{sc}$  - плотность поверхностных состояний;  $V$  - приложенное напряжение;  $q$  - заряд электрона;  $\epsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость.

Параметры этой модели определялись по методике, основанной на линейной аппроксимации вольт-фарадных характеристик исследуемых структур при больших значениях приложенных напряжений (рис. 1).

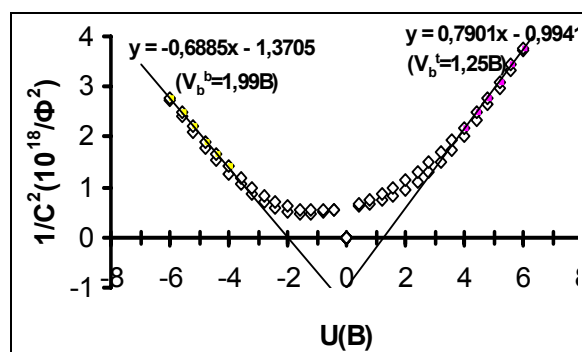


Рис. 1. Определение параметров модели с барьерами Шоттки по вольт-фарадным характеристикам типичных структур с ЦТС

Когда переключение поляризации уже произошло, емкость самого СЭ слабо зависит от напряжения. Ход вольт-фарадной характеристики определяется в этом случае изменением емкости на обратно смещенном переходном слое. Из соотношения (1) по ходу зависимости  $1/C^2$  от приложенного напряжения могут быть вычислены значения падений напряжений в переходных слоях, а также оценены значения плотностей поверхност-

ных состояний в них. Получено, что падения напряжений на промежуточных слоях сильно зависят как от технологических режимов изготовления слоистых структур, так и от избыточного содержания свинца в исходных растворах, и могут изменяться от десятых долей вольт до нескольких вольт.

Петли СЭ гистерезиса, регистрируемые по падению напряжения на измерительном конденсаторе или сопротивлении, содержат как переключающую часть заряда, так и часть, обусловленную зарядкой «пустого» не-сегнетоэлектрического конденсатора.

Иллюстрацией этого факта служит рис. 2.

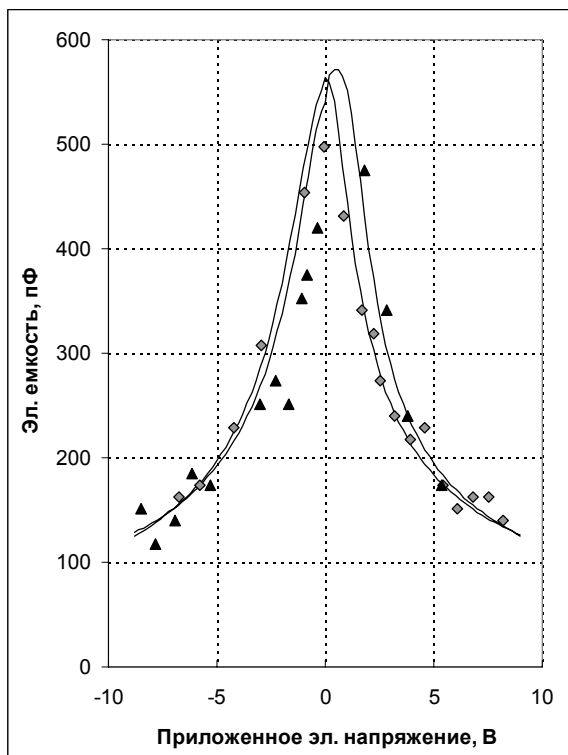


Рис. 2. Вольт-фарадная характеристика образцов пленок ЦТС (сплошная линия) и значения дифференциальной емкости, полученные из кривых сегнетоэлектрического гистерезиса при несимметричной развертке (маркеры)

На этом рисунке вместе с типичной для пленок ЦТС вольт-фарадной характеристикой маркерами отмечены результаты дифференцирования кривых гистерезиса при несимметричной развертке приложенного напряжения в точках начала обратного хода, т.е. в те моменты, когда изменение заряда измерительного конденсатора не содержит переключающей составляющей.

Предложенная нами методика обработки результатов измерений гистерезиса основывается на соответствующей корректировке полученных кривых гистерезиса по данным вольт-фарадных

измерений и позволяет уточнить данные по таким параметрам СЭ-структур, как остаточная поляризация, поляризация насыщения и коэрцитивное поле. Подробно эта методика изложена в работе [3].

#### 4.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Полученные данные по вольт-фарадным характеристикам и гистерезису образцов пленок ЦТС послужили основой для отработки технологических режимов их формирования. В частности, было показано, что введение в исходный пленкообразующий раствор 10 мол.% избытка свинца по сравнению со стехиометрией обеспечивает компенсацию его потерь при кристаллизации, а оптимальная температура кристаллизации пленок находится в пределах 600...650°C.

Последующие исследования образцов пленок ЦТС методами электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа [4] и микроскопии второй оптической гармоники [5] подтвердили полученные результаты и показали, что отклонения от оптимальных режимов формирования приводят к тому, что в пленках кристаллизуется значительное количество метастабильной фазы пирохлора, не обладающей СЭ свойствами.

Для структур с поликристаллическими СЭ пленками, включенными в ту или иную измерительную схему, характерно существование гладких участков петли в области переключения поляризации, т.е. устойчивых состояний с частично переключенной спонтанной поляризацией.

Как видно из рис. 3, результат интегрирования токовой петли для типичного образца пленки ЦТС показывает большую ширину кривой по сравнению с данными прямых измерений зависимости поляризации от напряжения.

Из известного соотношения для тока через измерительный резистор

$$I = \left[ C + V \left( \frac{dC}{dV} \right) \right] \frac{dV}{dt} + VG, \quad (2)$$

где  $C$  и  $G$  - соответственно нелинейные емкость и проводимость структуры;  $V$  - приложенное напряжение, в результате сравнения токовых и зарядовых кривых гистерезиса получены оценки для проводимости структуры, дающие в типичных случаях значения  $1...2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ .

Механизмы нелинейной проводимости в структурах с СЭ могут быть объяснены поликристаллическостью пленок и существованием в них деполяризующих полей. [3]. Данные непосредственных измерений диэлектрических потерь и вольт-амперных характеристик пленок ЦТС при малых значениях приложенных напряжений (до 1 В) подтверждают эти результаты.

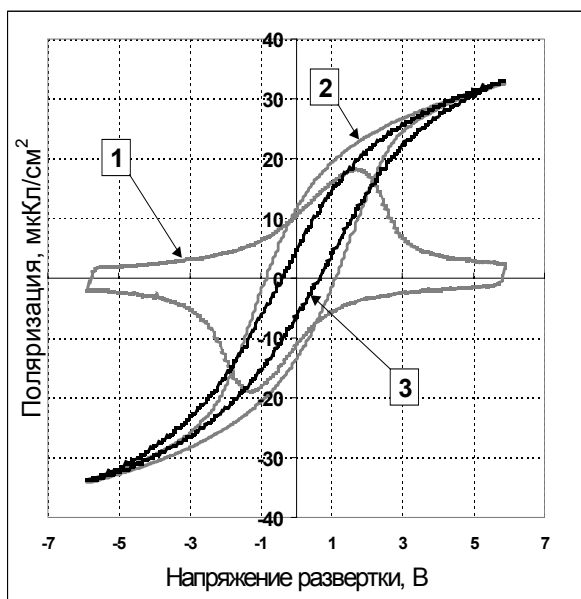


Рис. 3. СЭ-гистерезис в пленках ЦТС:  
1 - токовый (электрическое напряжение на измерительном сопротивлении); 2 - результат интегрирования токовой петли; 3 - зарядовый, (напряжение на измерительной емкости)

#### 4.3. ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Измерения пирозлектрических характеристик пленок различного состава проводились статическим методом и более производительным методом низкочастотной модуляции температуры. В последнем случае температура образца периодически изменялась по синусоидальному закону с определенной амплитудой  $T_0$  и частотой  $f$ . Соответствующее изменение заряда на поверхности пирозлектрического конденсатора регистрировалось по току короткого замыкания.

После регистрации изменения температуры и соответствующего изменения тока короткого замыкания пирозлектрический коэффициент определялся по амплитуде тока  $I_0$ , амплитуде температуры  $T_0$  и фазовому сдвигу из соотношения:

$$p = \frac{I_0 \sin \varphi}{2\pi f T_0 A}, \quad (3)$$

где  $\varphi$  - фазовый сдвиг, определяемый знаком поляризации образца и соотношением амплитуд пирозлектрического и термостимулированного токов;  $A$  - площадь электродов пирозлектрического конденсатора.

Полученные данные по пирозлектрическим свойствам исследуемых образцов пленок обобщены в таблице, представленной ниже.

Важной особенностью проведенных исследований было определение взаимосвязи между состоянием поляризации СЭ-пленки и пирозлектри-

ческим коэффициентом (пирозлектрический гистерезис). Согласно термодинамической модели эта связь с точностью до коэффициентов высшего порядка должна быть линейной. Для определения параметров этой модели перед каждым измерением пирозлектрического тока образец предварительно приводился в заданное начальное состояние поляризации и затем переполаризовывался несколькими импульсами напряжения с изменяемой амплитудой. Полученные значения пирозлектрических коэффициентов сопоставлялись с результатами измерений остаточной поляризации. Результаты этой процедуры иллюстрируются рис. 4.

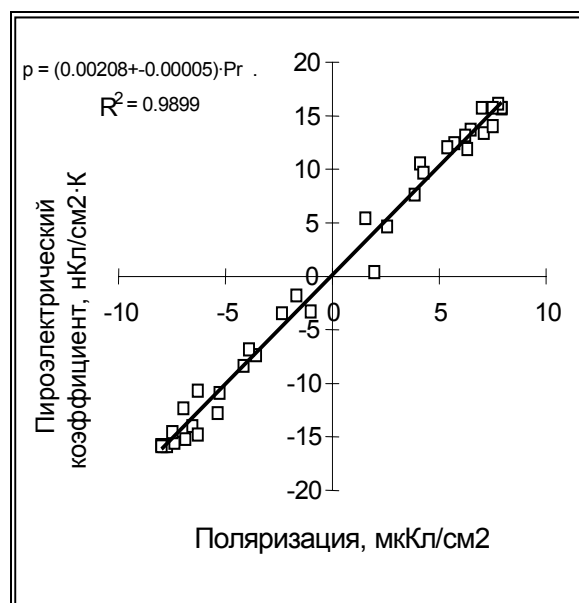


Рис. 4. Зависимость пирозлектрического коэффициента от состояния поляризации в пленках ЦТС

Значение коэффициента пропорциональности между поляризацией и пирозлектрическим коэффициентом для исследуемых пленок ЦТС составило  $(2.08 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$  1/К при доверительной вероятности 0.95. Эти результаты имеют важное прикладное значение, так как подтверждают перспективность применения пленок ЦТС как сред с перестраиваемыми характеристиками в микроэлектронных устройствах преобразования данных.

Примером подобного устройства может служить аналоговый процессор для выполнения операций свертки сигналов, представляющей собой интегральную схему с пирозлектрической матрицей приемников излучения, формирующих первый массив данных, и прибором с зарядовой связью, формирующим второй массив сигналов для перемножения [6].

**Пироэлектрические свойства тонких пленок ЦТС, ТАДФ и ПВДФ**

Характеристики пленок	ЦТС (0.52/0.48)	ТАДФ	ПВДФ	ПВДФ/ТФЭ (80/20)
Толщина, мкм	0.2...0.3	0.2...1.5	0.8...2	0.8...2
Пироэлектрич. коэф. $\rho$ , $10^{-4}$ ·Кл/(м <sup>2</sup> ·К)	5...6	0.2...0.5	0.1...0.3	0.2...0.4
Диэл. проницаемость $\epsilon$ (100Гц), отн. ед.	600...900 (0 В)	4..5	8...10	6...8
Тангенс диэл. потерь, $\tan\delta$ (100Гц), отн.ед.	0.01...0.05	0.01..0.03	0.02...0.05	0.02...0.04
Объемная теплоемкость, $c_V$ , $10^6$ ·Дж/(м <sup>3</sup> ·К)	2.6	2.5	2.4	2.4
Удельное электрическое со- противление, $\rho$ , Ом·м	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{11}$
Фактор качества по току $Fi = \rho/c_V$ , $10^{-10}$ ·(А·м)/Вт	2.3	0.2	0.13	0.17
Фактор качества по напряже- нию: $F_V = \rho/c_V \epsilon \epsilon_0$ , (В·м <sup>2</sup> )/Кл	0.043	0.56	0.18	0.24

**5. ВЫВОДЫ**

Комплексные исследования электрофизических свойств структур на основе СЭ-пленок являются важным элементом для создания нового класса приборов микро- и нанoeлектроники. Эти исследования: 1) позволяют измерить параметры структур в условиях, наиболее близких к рабочим в реальных приборах; 2) дают возможность быстро получить информацию для оптимизации технологических процессов формирования СЭ-пленок; 3) служат основой для изучения физических процессов, протекающих как в самих СЭ-пленках, так и в переходных слоях на границах с электродами и материалами подложки.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. N. Setter, R. Waser. Electroceramic materials // Acta materialia. 2000, v.48, p.151-164.
2. J. Lee, B. Park, S. Hyun, T. Noh. Effects of interfacial charges on electrical asymmetry of epitaxial Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin film capacitors // J. Korean Phys. Soc. 1998, v.32, Pt. 4, p. S1405-S1407.
3. V.I. Petrovsky, E.Ph. Pevtsov, A.S. Sigov Physical phenomena in ferroelectric thin films: study and modeling // Ferroelectric thin films IV: Mat. Symp. held November 29 - December 2, 1994, Boston / Eds. by B.A.Tuttle. MRS, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995, v. 361. p. 135-140.
4. Л.С. Коханчик, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. РЭМ-исследование сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом химического осаждения из растворов // Изв. РАН. Серия физическая, 2001. т.65, №9, с.1276-1279.

5. E.D. Mishina, N.E. Sherstyuk, E.Ph. Pevtsov, K. A. Vorotilov, A.S. Sigov, M.P. Morel, S.A. Rossinger, P.K. Larsen, Th. Rasing. Local probing of the polarization state in thin Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> films during polarization reversal // Applied Physics Letters. 2001, v.78, p.796-803.
6. M.I. Maletov, E.Ph. Pevtsov, A.S. Sigov, A.P. Svitina. Polarization switching and dielectric properties of PZT structures // IMF-10. Abstr. of 10-th int. Meeting on ferroelectricity. 03-07 September. 2001. Madrid (Spain). Published by Ediciones UAM, Madrid, Spain 2001, p.226.

**COMPLEX INSTRUMENTATION  
OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES  
OF STRUCTURES BASED  
ON FERROELECTRIC THIN FILMS**

**E.Ph. Pevtsov, A.S. Sigov, M.I. Maletov, A.P. Svitina  
Moscow State Institute of Radioengineering  
Electronics and Automation, Moscow, Russia**

*We have taken an extensive investigation of electrophysical properties of ferroelectric structures based on Pt/PbZr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (PZT) and other thin films. Ferroelectric PZT films about 0,2 μm thick were prepared by sol-gel spin-on process using excess of lead concentration in precursors from 0% to 50%. Annealing temperature of films also varied between 500...750°C. Multifunctional measuring system for ferroelectric thin films under our design differs from analogous one by open architecture. Such characteristics as D-E hysteresis loops, C-V and V-I curves, polarization pulse switching, and pyroelectric coefficient were examined in the temperature range between 20...200°C.*