**МАКРО- И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ LEAD-FREE МАТЕРИАЛОВ**

**Афанасьев М.С.1, Гольдман Е.И.1, Киселев Д.А.1,2,\*,  
Левашов С.А.1, Сивов А.А.1, Чучева Г.В.1, I.K. Bdikin3, P. Gautam4, B. Singh3**

*1Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*

*2Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия*

*3Mechanical Engineering Department (TEMA-NRD) and Aveiro Institute of Nanotechnology*

*(AIN), University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

*4Department of Physics Kirori Mal College, University of Delhi, Delhi 110007, India*

\* *dm.kiselev@gmail.com*

Гетероструктуры, где в качестве диэлектрика используется тонкая сегнетоэлектрическая пленка, представляют особый интерес для создания на их основе нового поколения элементной базы современной электроники, в частности, энергонезависимых перепрограммируемых запоминающих устройств и перестраиваемых конденсаторных элементов с высокой емкостью [1]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования гетероструктур, где в качестве диэлектрика используются тонкие lead-free сегнетоэлектрические пленки [2-4]. Одним из перспективных направлений применения сегнетоэлектрических тонких пленок в микро- и наноэлектронике являются энергонезависимые элементы памяти, в которых обеспечивается эффект переключения поляризации.

В работе приводятся результаты исследований диэлектрических и локальных пьезоэлектрических свойств гетероструктур на основе lead-free тонких пленок:   
i) Ba0.8Sr0.2TiO3 (BST 80/20), ii) Bi3.25La0.75Ti(3-x)NbxO12 (BLT-xNb, x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1).

Изучение электрофизических свойств полученных гетероструктур, проведено на измерительном автоматизированном стенде [5] с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A, портативного компьютера с доработанным программным обеспечением и специальной камеры, снабженной нагревательным столиком с термостабилизацией. Эффективная диэлектрическая проницаемость структуры определялась на основе измерений, проведённых по методике, изложенной в работе [6]. Визуализация поверхности, доменной структуры, процессы локального переключения поляризации и распределения поверхностного потенциала исследуемых пленок выполнены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Asylum Research, США) и нанолаборатории NtegraPrima (НТ-МДТ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и зонда Кельвина.

**Исследования пленок BST 80/20**

Пленки BST 80/20 толщиной 300 нм синтезировались методом высокочастотного реактивного распыления керамической мишени в атмосфере кислорода на i) Si подложку с кристаллографической ориентацией [100] (МПД-структура), и ii) металлизированную подложку – (111)Pt/(100)Si (МДМ-структура). Верхний электрод из никеля наносился на сегнетоэлектрическую пленку электронно-лучевым методом через теневую маску на установке A700QE/DI12000 (Германия). Площадь электродов составляла 2.7×10-4 см2, толщина 100 нм. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) образцов измерялись при комнатной температуре следующим образом: на образец ступенчато подавалось напряжение смешения от -10 В до +10 В и обратно (для МДМ-структуры), и от -20 В до +20 В и обратно (для МДП-структуры) с шагом 0.1 В и скоростью считывания данных 3 значения в секунду, амплитуда измерительного сигнала составляла 25 мВ, частота 100 кГц [7].

График ВФХ МДП-структуры (рис. 1а, кривая 1) имеет хорошо выраженную петлю гистерезиса, направленную против часовой стрелки, т.е. левый фронт петли соответствует напряжению смещения прямого хода, а правый фронт – обратного. Ширина петли составляет 8 В. Петля имеет несимметричный вид, левый и правый фронты петли параллельны и достаточно круты, центр петли смещен в область положительных напряжений. Ёмкость МДП-структуры изменяется от 5.6 пФ до 65 пФ.

График ВФХ МДМ-структуры (рис.1 а, кривая 2) имеет симметричный вид относительно оси абсцисс отдаленно напоминающий отрицательную квадратичную функцию. В области отрицательных напряжений присутствует слабовыраженная петля гистерезиса. Измеренная ёмкость МДМ-структуры варьируется от 350 пФ, при достижении напряжений смещения -10 В и +10 В до максимального значения 580 пФ при 0 В. Коэффициент управляемости для МДМ структуры составил 1.65.

|  |  |
| --- | --- |
| а) | б) |
| **Рисунок 1**. Вольт-фарадные характеристики гетероструктур Ni/BST/SiOx/(100)Si (кривая 1) и Ni/BST/(111)Pt/(100)Si (кривая 2) (а), и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BST 80/20. | |

В режиме спектроскопии переключения поляризации методом СМП получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BST, синтезированных на различные материалы подложек (рис. 1б). Для исследуемых пленок наблюдается небольшое смещение петель по оси напряжения в сторону отрицательных значений, что является эффектом наличия внутреннего поля в исследуемых тонкопленочных образцах. Для петли гистерезиса структуры BST/Pt свойственны небольшие значения коэрцитивного напряжения (~ 2.8 В) и эффективного пьезокоэффициента   
*d33*=13.6 пм/В.

**Исследования пленок BLT-xNb, x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1**

Пленки BLT-xNb (x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1) толщиной 240 нм получены химическим осаждением из раствора на подложки Pt/Ti/SiO2/Si(100) методом центрифугирования [8].

На рисунке 2а представлены ВФХ пленок BLT-xNb с различным содержанием Nb. Кривые, образованные прямым и обратным направлением электрического поля, имеют вид колокола с вершинами при Vg ≈ 2.6 В и Vg ≈ – 2.6 В – соответственно и осью симметрии, параллельной оси ординат и проходящей через 0 В. Пленка BLT-xNb с x=0.025 обладает максимальным коэффициентом управляемости 1.72. Для концентрации Nb x=0.1 коэффициента управляемости составляет 1.2.

|  |  |
| --- | --- |
| а) | б) |
| **Рисунок 2**. Вольт-фарадные характеристики (a) и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BLT-*x*Nb в зависимости от концентрации Nb. | |

Остаточные петли пьезогистерезиса (рис. 2б) также демонстрируют тенденцию уменьшения значений эффективного пьезоэлектрического коэффициента в зависимости от концентрации Nb в пленках Bi3.25La0.75Ti(3-x)NbxO12. Уменьшение емкости (при прочих равных параметрах: толщина пленки и площадь верхнего электрода), а также эффективного пьезокоэффициента можно связать с увеличением беспорядка и дефектов при повышении концентрации Nb в тонких пленках BLT.

Проведенные исследования показали, что полученные структуры позволяют создавать перепрограммируемые запоминающие устройства и перестраиваемые конденсаторные элементы на их основе.

Работа выполнена в рамках государственного задания и при частичной поддержке РФФИ (проекты №18-29-11029 и №19-07-00271). Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ «МИСиС» (проект №11.9706.2017/7.8).

Литература.

1. К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Монография / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. Энергоатомиз-да, М. (2011). 175 с.
2. Д.А. Киселев, М.С. Афанасьев, С.А. Левашов, Г.В. Чучева. ФТТ **57**, 6, 1134 (2016).
3. А.В. Тумаркин, С.В. Разумов, В.А. Вольпяс, А.Г. Гагарин, А.А. Одинец, М.В. Злыгостов, Е. Н. Сапего. ЖТФ **87,** 1585 (2017).
4. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo. Nature **401**, 682 (1999).
5. Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ 6, 110 (1997).
6. P.M. Suherman, T. J. Jackson, Y.Y. Tse, I.P. Jones, R.I. Chakalova, M.J. Lancaster, A. Porch. J. Appl. Phys. **99**, 104101-1 (2006).
7. М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, В.А. Лузанов, А.Э. Набиев, В.Г. Нарышкина, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. ФТТ **60**, 951 (2018).
8. P. Gautam, A. Sachdeva, S.K. Singh, M. Arora, R.P. Tandon. Integrated Ferroelectrics **122**(1), 126-133 (2010).