

# Зависимость электрофизических характеристик структур металл–сегнетоэлектрик–полупроводник от материала верхнего электрода

© М.С. Афанасьев<sup>1</sup>, Д.А. Белорусов<sup>1</sup>, Д.А. Киселев<sup>1,2</sup>, А.А. Сивов<sup>1</sup>, Г.В. Чучева<sup>1¶</sup>

<sup>1</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141190 Фрязино, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

¶ E-mail: gvc@ms.ire.mssi.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2020 г.

В окончательной редакции 13 июля 2020 г.

Принята к публикации 13 июля 2020 г.

Пленки состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  (BST 80/20) синтезированы на кремниевой подложке методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени. Представлены результаты исследований состава пленок, электрофизических свойств конденсаторных структур на их основе и зависимости этих свойств от материала верхнего электрода (Al, Cu, Ni, Cr).

**Ключевые слова:** структуры металл–диэлектрик–полупроводник, сегнетоэлектрические пленки состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ , микроструктура, электрофизические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50091.9461

## 1. Введение

Энергонезависимая память является базовым компонентом современного компьютера, цифрового фотоаппарата, сотового телефона или смартфона [1]. Отличием современных подходов к разработке энергонезависимой памяти является применение новых физических принципов хранения информации. Одной из самых актуальных в исследовательском плане для будущих устройств, использующих энергонезависимую память, является память FeRAM (ferroelectric random access non-volatile memory, сегнетоэлектрическая энергонезависимая память с произвольным доступом к ячейкам) [2]. Принцип работы FeRAM основан на изменении величины поляризации сегнетоэлектрической пленки, что приводит к открытию или закрытию проводящего канала в структуре металл–сегнетоэлектрик–полупроводник (МСЭП). Преимуществом МСЭП структур является возможность только за счет управления поляризацией изменять поверхностный потенциал полупроводника, осуществляя тем самым операции считывания, записи или удаления информации [3].

От качества границ раздела металл/сегнетоэлектрик и сегнетоэлектрик/полупроводник зависит форма вольт-фарадной характеристики МСЭП структуры [4,5], а поэтому и управляемость поверхностным потенциалом полупроводника. Следовательно, важно понимать, как материал металлического полевого электрода влияет на свойства межфазных границ и тем самым на электрофизические характеристики МСЭП структур. Исследованию данных вопросов и посвящена настоящая работа.

## 2. Технология получения МСЭП структур и их структурные исследования

Для исследований изготавливались МСЭП структуры, представляющие собой металлический верхний электрод, сегнетоэлектрическую пленку состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  (BST) и кремниевую подложку (100) *p*-типа проводимости. Сегнетоэлектрическая пленка толщиной  $(330 \pm 15)$  нм наносилась на кремниевую подложку методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени в атмосфере кислорода на установке Плазма-50СЭ (Россия). Процесс получения пленок включал два этапа. На первом этапе проводился непосредственно процесс синтеза в кислороде, который продолжался 20 мин. Температура подложки в процессе синтеза поддерживалась  $(620 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Вторым этапом заключался в термообработке пленки в атмосфере кислорода. Для этого выключали высокочастотный (ВЧ) генератор, закрывали вакуумный вентиль и увеличивали давление кислорода в камере до  $10^4$  Па. Далее образец охлаждался до комнатной температуры в течение 2 ч.

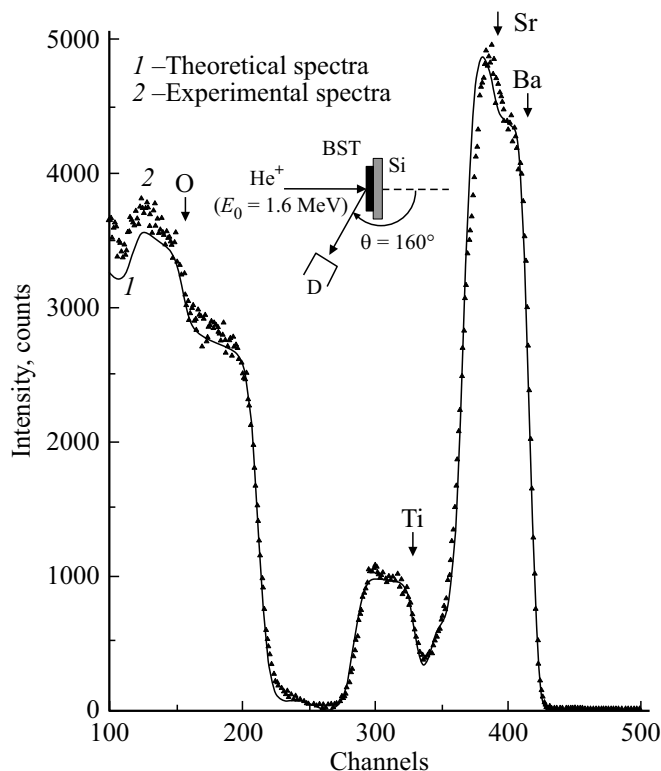
Для контроля качества сегнетоэлектрической пленки BST исследовался элементный состав методом резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов  $He^+$  (энергия  $E_0 = 1.6$  МэВ) в экспериментальной установке аналитического ионно-пучкового комплекса Сокол-3 [6,7].

Анализ экспериментального спектра POP, зарегистрированного в процессе исследований пленки BST, и теоретического спектра POP, полученного в результате аппроксимации, выполненной с помощью компьютерной

программы RUMPP [8], показал, что в спектре РОР пленки присутствуют атомы бария (Ba), стронция (Sr), титана (Ti) и кислорода (O) (рис. 1). Аппроксимация потребовала теоретического спектра РОР в виде спектра двухслойной структуры с несколько различающимся составом слоев. Сам спектр РОР состоит из двух пиков в высокоэнергетической области спектра, ступенчатого подъема рассеяния и дополнительного пика на ступени наблюдаемой диаграммы. Энергии, соответствующие рассеянию ионов гелия на ядрах атомов, находящихся на поверхности исследуемого образца, отмечены соответствующими стрелками.

Первый высокоэнергетический пик в спектре связан с рассеянием ионов на ядрах атомов Ba и Sr. Следующий пик отражает наличие в пленке BST атомов Ti. Ступенька в спектре является результатом рассеяния ионов на ядрах атомов кремния (Si), составляющих подложку. Пик, наблюдаемый на ступеньке, связан с рассеянием на ядрах атомов кислорода. Распределение элементов в двух слоях, на которые пришлось разбить пленку для получения удовлетворительной аппроксимации, представлено в табл. 1.

Толщина пленки BST определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки SU5000. СЭМ-изображение скола пленки BST, полученное под углом  $45^\circ$ , приведено на рис. 2, а, из него была определена толщина:  $(330 \pm 15)$  нм.



**Рис. 1.** Теоретический (1) и экспериментальный (2) спектры РОР ионов  $\text{He}^+$  ( $E_0 = 1.6$  МэВ) для пленки BST. Стрелками отмечены энергии рассеяния ионов на ядрах атомов, находящихся на поверхности образца. Цена деления 3.2 кэВ/канал.

**Таблица 1.** Распределение элементов в пленке BST, полученное в результате теоретической аппроксимации спектра РОР ионов  $\text{He}^+$

Номер слоя	Толщина, нм	Содержание элементов, ат%				Примечание
		Ba	Sr	Ti	O	
1	170	0.78	0.23	0.97	3.2	—
2	150	0.75	0.27	1.03	3.3	Возможно присутствие Si, $\sim 0.15$

Визуализация поверхности тонких пленок BST проводилась в контактном режиме сканирования на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) с применением кантилевера серии CSG10/Pt. Структура пленки BST характеризовалась средним размером зерен  $\sim (40-75)$  нм и среднеквадратичной шероховатостью поверхности  $\sim 4$  нм (рис. 2, б). Пленка BST была морфологически равномерной, посторонние загрязнения и включения на поверхности пленки отсутствовали.

Для исследования электрофизических свойств структур на поверхности сегнетоэлектрической пленки формировались верхние электроды, которые наносились электронно-лучевым методом через теньевую маску на установке A700QE/DI12000 (Германия). Площадь электродов составляла  $\sim 2.7 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>, толщина  $(0.1 \pm 0.01)$  мкм. В зависимости от материала электрода — медь (Cu), никель (Ni), хром (Cr) и алюминий (Al) — были получены образцы четырех типов.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения вольт-фарядных характеристик (ВФХ) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  проводились на автоматизированной экспериментальной установке [9] с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A.

На рис. 3 приведены ВФХ  $C(V_g)$  МСЭП структур, измеренные при комнатной температуре на частоте 100 кГц, нормированные на максимальное значение емкости  $C_{\text{max}}$ . На образцы подавалось напряжение смещения  $V_g$  от  $-20$  до  $+20$  В и обратно со скоростью полевой развертки 0.75 В/с.

Зависимости емкости МСЭП структур от напряжения смещения имели форму петли гистерезиса с шириной петли в зависимости от материала полевого электрода образца от 3.3 В (Cr) до 4.4 В (Al) (см. табл. 2). Известно [10], что для структур с одинаковыми параметрами диэлектрика и подложки, различающихся лишь материалами верхнего электрода, ВФХ должны быть сдвинуты относительно друг друга вдоль оси абсцисс на величину, равную разности работ выхода из соответствующих

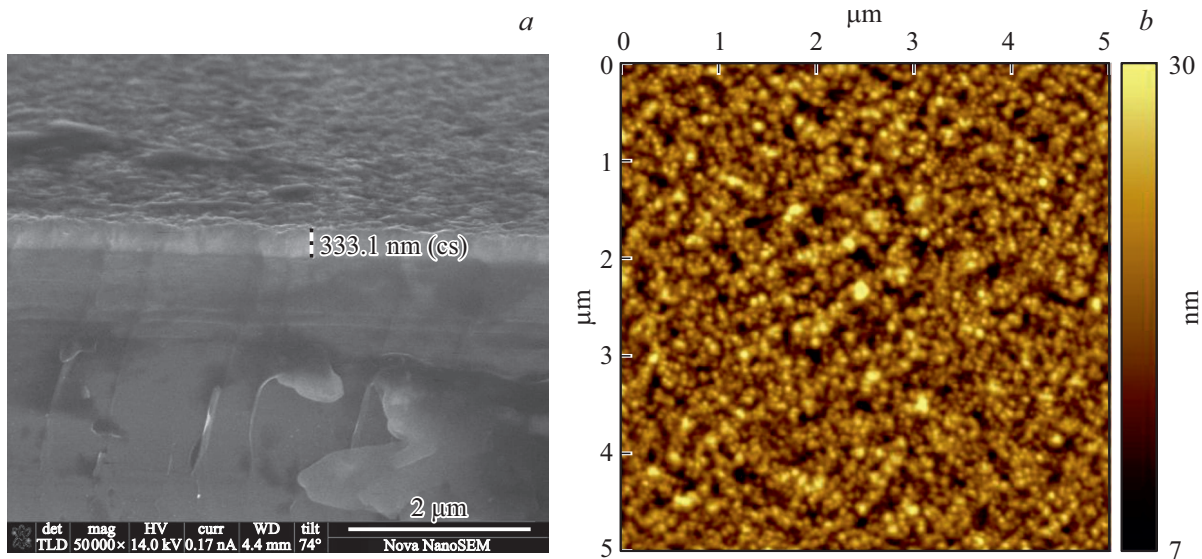


Рис. 2. Изображения пленки BST, полученные методами СЭМ (а) и АСМ (b).

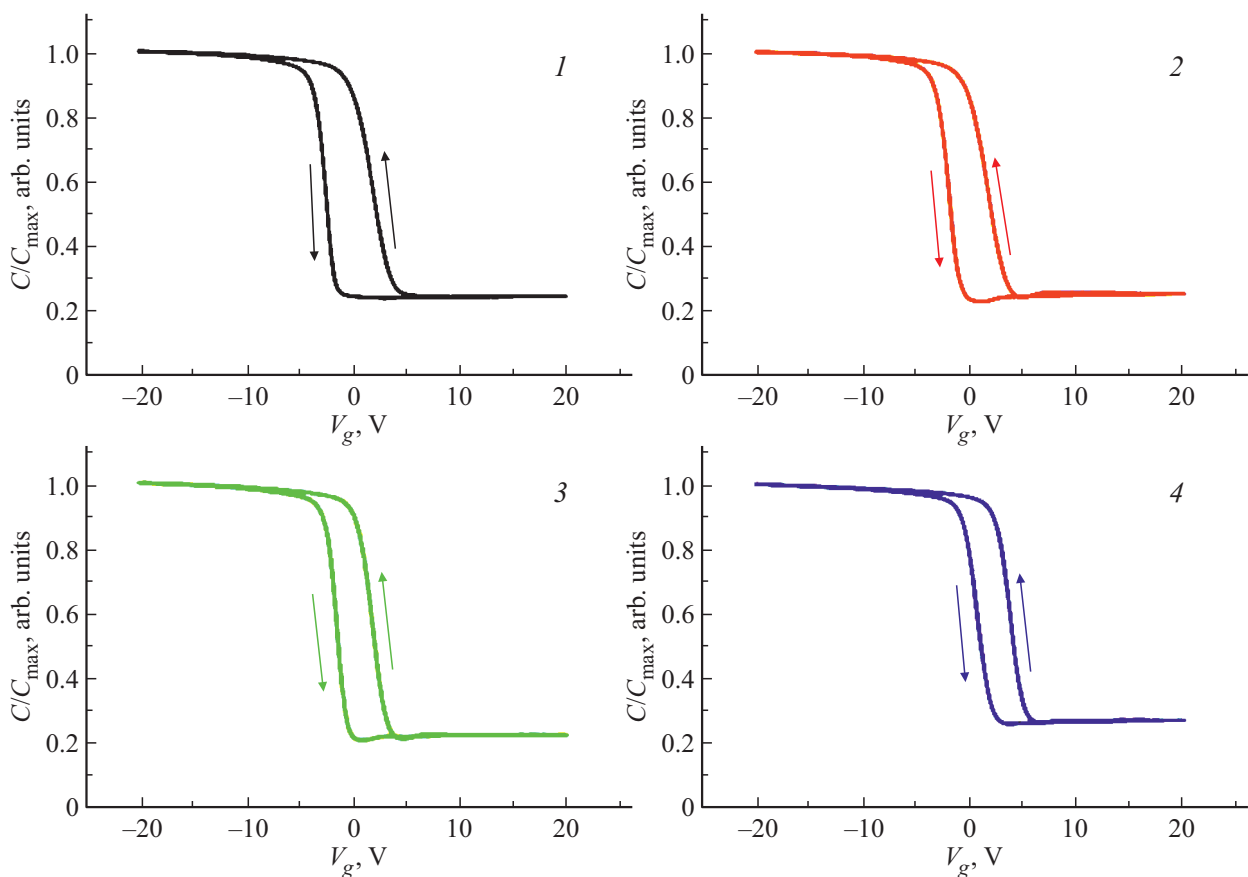


Рис. 3. ВФХ МСЭП структур, измеренные на частоте 100 кГц при комнатной температуре. Верхний электрод: Al (1), Cu (2), Ni (3), Cr (4).

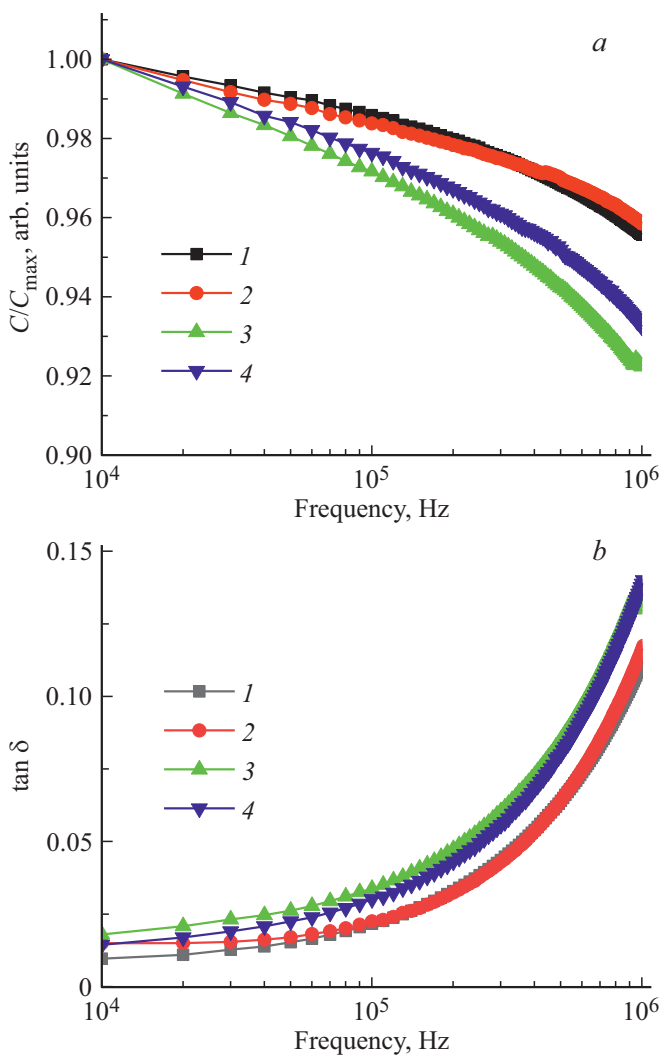
металлов, т.е. для данного случая этот сдвиг не должен превышать 0.74 В (см. табл. 2). Здесь же наблюдался сдвиг ВФХ > 3 В, это может быть связано с присутствием в сегнетоэлектрической пленке встроенного заряда

и заряда, обусловленного как структурными дефектами в BST, так и поверхностными состояниями на межфазных границах. Наиболее явный и асимметричный сдвиг характеристики (+2.7 В) наблюдался для структуры с

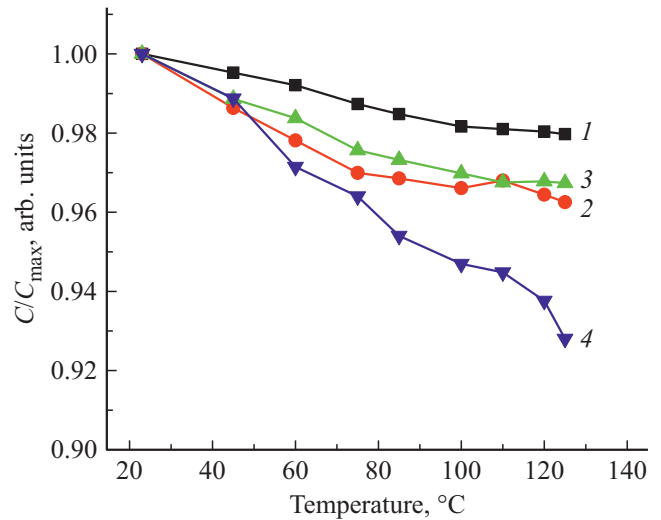
**Таблица 2.** Значения отношения максимальной емкости образца к минимальной и ширины петли гистерезиса ВФХ в зависимости от материала верхнего электрода

Электрод	Отношение максимальной емкости к минимальной	Ширина петли, В	Электрод	
			Работа выхода, эВ, [11]	Удельное сопротивление, $10^{-8}$ Ом·м [12]
Al	4.18	4.5	4.21	2.8
Cu	4.56	4	4.36	1.75
Ni	5.11	3.6	4.95	8.7
Cr	3.85	3.3	4.60	2.7

полевым электродом из Cr. При сравнении экспериментальных ВФХ образцов с различными материалами полевого электрода как по крутизне характеристики, ее симметричности, так и по ширине петли гистерезиса



**Рис. 4.** Частотные зависимости емкости (а) и тангенс угла диэлектрических потерь (б) МСЭП структур. Верхний электрод: Al (1), Cu (2), Ni (3), Cr (4).



**Рис. 5.** Построенная зависимость емкости образца при  $V_g = -20$  В от температуры измерений ВФХ. Верхний электрод: Al (1), Cu (2), Ni (3), Cr (4).

наиболее привлекательными выглядели структуры с Ni-электродом.

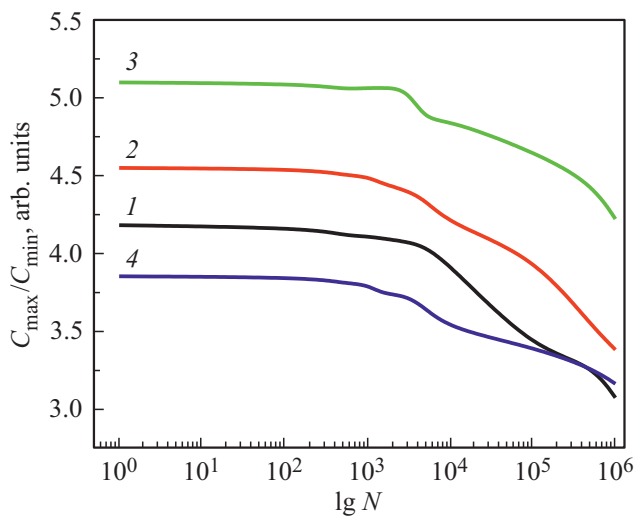
В табл. 2 представлены значения некоторых параметров характеристик МСЭП структур, полученные в результате обработки измеренных ВФХ. Наибольшее значение отношения максимальной емкости образца к минимальной (5.11) наблюдалось для структуры с электродом из Ni, а наименьшее (3.85) — для структуры с электродом из Cr.

На рис. 4 представлены измеренные при комнатной температуре и постоянном напряжении смещения  $V_g = -20$  В частотные зависимости емкости (рис. 4, а) и тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4, б) МСЭП структур. Для всех образцов с ростом частоты значения емкости падали. Наибольшее падение емкости наблюдалось в структуре с электродом из Ni, наименьшее — в структуре с электродом из Cu.

Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для МСЭП структур были идентичными и показывали рост с увеличением частоты. В диапазоне частот 10–80 кГц кривые шли практически параллельно оси абсцисс, а в диапазоне 80–1000 кГц переходили в резкий рост. Значение тангенса угла диэлектрических потерь составляло  $\sim 0.02$  в диапазоне частот 10–80 кГц и возрастало до  $\sim 0.14$  в диапазоне 80–1000 кГц.

На рис. 5 представлены построенные зависимости величины емкости при  $V_g = -20$  В от температуры измерений ВФХ МСЭП структур на частоте 100 кГц. Измерения ВФХ проводились в интервале температур от 22 до 125 °С.

При повышении температуры наблюдалось уменьшение емкости всех структур. Проведенные измерения показали, что структуры с электродами из Al, Cu и Ni более термостабильны по сравнению со структурой с электродом из Cr.



**Рис. 6.** Зависимости отношения максимальной емкости образца ( $C_{\max}$ ) к минимальной ( $C_{\min}$ ) от числа циклов переключения. Верхний электрод: Al (1), Cu (2), Ni (3), Cr (4).

На рис. 6 приведены зависимости отношения максимальной емкости МСЭП структур к минимальной от числа циклов переключения. На образцы циклично подавалось напряжение смещения  $V_g$  от  $-20$  до  $+20$  В. Был проведен тест, насчитывающий  $10^6$  переключений.

Показано, что после  $3 \cdot 10^3$  циклов переключений МСЭП структур значения  $C_{\max}/C_{\min}$  не менялись. После  $3 \cdot 10^3$  и до  $10^6$  циклов переключений значения отношений максимальной емкости образца к минимальной изменялись для всех структур практически одинаково, но не более чем на 15%. Планируется проведение дальнейших исследований по исследованию изменений значений отношения максимальной емкости образца к минимальной от числа циклов переключения, превышающих  $10^6$ . Результаты будут отражены в дальнейших работах.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования показали, что структуры отображают особенности поведения рассмотренных материалов, из которых изготовлены контактные площадки. Таким образом, для каждого материала полевого электрода может быть определена своя ниша при создании МСЭП структур и устройств на их основе для нового поколения элементной базы современной электроники с учетом стоимости материалов и технологичности производства. К примеру, вместо использования дорогих и сложных с технологической точки зрения редкоземельных металлов возможно применение комбинации хорошо известных и технологически отработанных материалов.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 18-29-11029, 19-07-00271 и 19-29-03042).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Y. Yao, C. Li, Z.L. Huo, M. Liu, C.X. Zhu, C.Z. Gu, X.F. Duan, Y.G. Wang, L. Gu, R.C. Yu. *Nature Commun.*, **4**, 1 (2013).
- [2] H. Ishiwara. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 7619 (2012).
- [3] A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garci, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, A. Barthélémy. *Nature Nanotechnol.*, **7**, 101 (2012).
- [4] Z. Wen, C. Li, D. Wu, A. Li, N. Ming. *Nature Mater.*, **12**, 617 (2013).
- [5] Z. Xi, J. Ruan, C. Li, C. Zheng, Z. Wen, J. Dai, D. Wu. *Nature Commun.*, **8**, 1 (2017).
- [6] Л. Фельдман, Д. Майер. *Основы анализа поверхности и тонких пленок* (М., Мир, 1989).
- [7] В.К. Егоров, Е.В. Егоров. *НБИКС — Наука. Технологии*, **3**, 29 (2019).
- [8] L.R. Doolittle. *Nucl. Instr. Meth. B*, **9**, 344 (1985).
- [9] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. *ПТЭ*, **6**, 110 (1997).
- [10] S.M. Sze, K.Ng. Kwok. *Physics of semiconductor devices* (N.J., John Wiley and Sons, Inc., 2007).
- [11] <https://infotables.ru/fizika/132-rabota-vykhoda-elektronov-iz-metallov-tablitsa#hcq=XKemm0s>
- [12] <https://infotables.ru/fizika/132-rabota-vykhoda-elektronov-iz-metallov-tablitsa>
- [12] <https://zygar.ru/mineraly/metal/resistance-of-metals.html>

Редактор Л.В. Шаронова

#### The dependence of electrophysical characteristics of metal–ferroelectric–semiconductor structures on a field electrode material

M.S. Afanasiev<sup>1</sup>, D.A. Belorusov<sup>1</sup>, D.A. Kiselev<sup>1,2</sup>, A.A. Sivov<sup>1</sup>, G.V. Chucheva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 141190 Fryazino, Moscow region, Russia

<sup>2</sup> National University of Science and Technology „MISIS“, 119049 Moscow, Russia

**Abstract** Films of the  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  composition (BST 80/20) were synthesized on a silicon substrate by high-frequency sputtering of a polycrystalline target. Results of studies of the films composition, electrophysical properties of capacitor structures based on them, and the dependence of these properties on the material of the upper electrode (Al, Cu, Ni, Cr) are presented.